This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
B 3 958 805

Digitized by Google

LIBRARY

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Geschlossen am 7. Januar 1904.

1904. No. 1.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 69.

ERSTES HEFT.

LEIPZIG, 1904.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

Digitized by Google

Bestellungen auf das „Journal“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 24 ℳ.

Inhalt.

Seite

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXIV. W. König: Zur Kenntnis der Einwirkung von Nitrilen auf Karbonsäuren 1

LXV. R. von Walther und A. Kessler: Zur Gewinnung von Benzimidazolen aus den Dinitrodiphenylaminen 40

LXVI. R. von Walther und A. Lehmann: Darstellung von Benzolazodiphenylaminen aus Amidoazobenzol 42

LXVII. R. von Walther: Über die Einwirkung von Ammonpersulfat auf Thiobenzamid 44

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:

Geheimrat Prof. Dr. **Ernst von Meyer**, Dresden, Lessingstr. 6.

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 177.

LEIPZIG, 1904.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

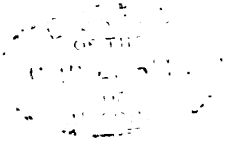
NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 69.



LEIPZIG, 1904.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Ludwig Berend und Fritz Heymann: Über die Spaltungsprodukte des symmetrischen Dinitrobenzoylacetessigester 449

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

R. Stollé: Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen.

VIII. (27.) Akop Johannissien: Über die Überführung der sek. symm. Brombenzoylhydrazide in Abkömmlinge des Furo(bb_1)diazols und Thio(bb_1)diazols . 474

IX. (28.) Hermann Hille: Über die Überführung der Hydrazide der Propionsäure und Isovaleriansäure in heterocyklische Verbindungen 481

X. (29.) Gustav Zinsser: Über die Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure in heterocyklische Verbindungen 486

XI. (30.) Leo Gutmann: Über die Überführung der Isobuttersäure in heterocyklische Verbindungen . . 497

XII. (31.) Christian Schätzlein: Über die Überführung des sek. symm. Laurinsäurehydrazids in $\beta\beta_1$-Diazolabkömmlinge 503

XIII. (32.) F. H. Dellschaft: Bispentadekylfurodiazol und Bispentadekylthiodiazol 506

XIV. (33.) L. Gutmann: Über Seleno(bb_1)diazole . . 509

Zwölftes Heft.

(28. Juni 1904.)

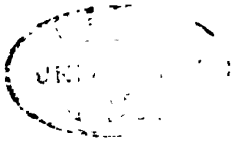
Daniel Lagerlöf: Thermochemische Studien. (Fortsetzung) 513

Wilhelm Vaubel: Über die Molekulargröße der Verbindungen im festen Zustande uud die Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktsdepression und Siedepunktserhöhung 545

J. Kondakow: Zur Geschichte der bicyklischen Thujene . 560

J. Kondakow: Kleine Bemerkungen 566

Digitized by Google



Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXIV. Zur Kenntnis der Einwirkung von Nitrilen auf Karbonsäuren;

von

W. König.

Im Anschluß an eine Untersuchung über die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Nitrile hatte im Jahre 1869 Gautier[1]) eine Arbeit über das Verhalten der letzteren gegenüber organischen Säuren veröffentlicht. Als Nitrile waren von ihm Formo-, Aceto- und Propionitril verwendet worden, als Säure Essigsäure. Das Ergebnis seiner Untersuchung war der Nachweis, daß die genannten Nitrile mit Essigsäure additionelle Verbindungen bilden, die sich vom Ammoniak in der Weise ableiten, daß zwei Wasserstoffatome desselben durch die betreffenden Säureradikale ersetzt sind. Die von ihm gefundenen Körper waren demnach sekundäre Amide. Das aus Blausäure und Essigsäure entstehende Amid konnte Gautier zwar nicht als solches gewinnen, er hatte aber seine intermediäre Bildung durch den Nachweis von Acetamid und Kohlenoxyd, in welche beiden Körper das Formoacetamid leicht zerfallen kann, wahrscheinlich gemacht. Dagegen war es ihm gelungen, aus Essigsäure und Acetonitril Diacetamid darzustellen, das übrigens schon vorher von Strecker durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetamid erhalten worden war. Propionitril und Essigsäure lieferten einen von seinem Entdecker als Triacetodiamid bezeichneten Körper, der aber, wie später Colby und Dodge nachwiesen, wahrscheinlich iden-

[1]) Compt. rend. 67, 1235; s. a. Ann. Chem. 150, 187.

Digitized by Google

tisch ist mit Acetopropionamid. Die oben genannten beiden Forscher[1]) unterzogen nämlich etwa 20 Jahre später die Gautiersche Reaktion einer Wiederholung und Verallgemeinerung, indem sie dieselbe auf aromatische und halbaromatische Nitrile und Säuren ausdehnten. So erhielten sie aus Benzonitril und Essigsäure Acetobenzamid, aus Benzylcyanid und Benzoësäure: Phenylacetobenzamid, aus Benzonitril und Phenylpropionsäure: Phenylpropiobenzamid. Sie machten ferner die wichtige Beobachtung, daß Acetonitril mit Benzoësäure kein sekundäres Amid liefert, daß vielmehr Essigsäure und reichliche Mengen Benzonitril entstehen. Es findet also in diesem Falle ein direkter Austausch der Carboxyl- und der Cyangruppe statt. Gleiches ist anzunehmen bei der von ihnen ebenfalls beobachteten Bildung von Diphenyldiacetamid aus Acetonitril und Phenylessigsäure. — Das Resultat ihrer Untersuchung faßten Colby und Dodge in folgende drei Sätze zusammen, deren allgemeine Gültigkeit auch im Verlaufe der vorliegenden Arbeit Bestätigung gefunden hat:

1. Aliphatische sowohl wie aromatische Nitrile geben mit aliphatischen Säuren sekundäre Amide.

2. Das Gleiche ist der Fall bei Verwendung aromatischer Nitrile und aromatischer Säuren.

3. Aliphatische Nitrile vertauschen mit aromatischen Säuren Carboxyl- und Cyangruppe.

Was den Mechanismus der Reaktion anbetrifft, so wurde derselbe von Gautier und ebenso von Colby und Dodge nur in empirischen Formeln ausgedrückt. In Strukturformeln wird man ihn sich folgendermaßen veranschaulichen können:

$$\begin{aligned} &R.C{\equiv}N \qquad\qquad R.C{=}N{-}COR' \\ &+ HO{-}COR' = \quad | \\ &\qquad\qquad\quad OH \\ &\quad = R.CO.NH{-}CO.R', \end{aligned}$$

d. h. es löst sich eine der drei Bindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff der Cyangruppe, worauf das Hydroxyl der Säure an den Kohlenstoff, der Säurerest an den Stickstoff wandert. Der so entstehende Körper nimmt dann sofort die tautomere Form an.

---

[1]) Am. Chem. Journ. 13, 1—12; s. a. Ber. 24, R. 112.

Digitized by Google

Die Darstellung der sekundären Amide erfolgt nach Gautier ganz allgemein in der Weise, daß gleiche Moleküle Nitril und Säure längere oder kürzere Zeit im geschlossenen Rohre auf eine von Fall zu Fall verschiedene Temperatur erhitzt werden. Die Ausbeute läßt jedoch bei den von den genannten Forschern hergestellten Körpern meist sehr zu wünschen übrig, da die Reaktionsfähigkeit der Cyangruppe gegenüber dem Carboxyl nicht eben sehr groß ist.

Die vorliegende Arbeit, die auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. E. v. Meyer unternommen wurde, suchte daher in ihrem ersten Teile festzustellen, ob nicht diese Reaktionsfähigkeit durch Einführung negativer Substituenten in die betreffenden Nitrile und Säuren erhöht werden könnte. Es ist ja eine bekannte Tatsache, daß elektronegative Gruppen — in diesem Falle CN und COOH — durch Anhäufung weiterer solcher, z. B. Cl im Molekül des betreffenden Körpers reaktionsfähiger gemacht werden können. Ich brauche nur an die leichte Austauschbarkeit einer Nitrogruppe gegen den Aminrest im Chlordinitrobenzol zu erinnern[1]) oder an die Labilität des Chloratoms im Pikrylchlorid[2]), während es doch im Chlorbenzol sehr fest gebunden ist. Ähnlich verhalten sich Körper wie Trinitro-p-toluidin[3]), o-Chlorbenzoësäure[4]) und viele andere.

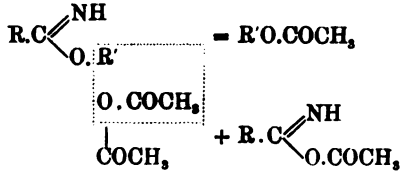
In der Tat zeigte sich denn auch, daß die Bildung der sekundären Amide um so leichter, d. h. bei um so niedrigerer Temperatur und in um so besserer Ausbeute erfolgte, je mehr negative Gruppen sowohl im Nitril als in der Säure enthalten waren. Versuche mit Monochloracetonitril ergaben z. B., daß aus Trichloressigsäure das sek. Amid schon bei einer Temperatur von ca. 120° in nahezu quantitativer Ausbeute entsteht, während für Dichloressigsäure eine Erwärmung auf etwa 130°, und für Monochloressigsäure eine solche auf ca. 135° und außerdem längere Reaktionsdauer nötig ist. Viel weniger leicht reagiert das Nitril mit Essigsäure; und relativ am schwersten erfolgt die Umsetzung, wenn sich der negative Substituent nur in der Säure befindet, z. B. bei der Um-

[1]) Ber. 9, 768, 1826.
[2]) Beilstein, Bd. II, S. 84.
[3]) Sommer, Dissertation, Dresden 1903.
[4]) Chem. Zeitg. 1903, S. 639; Centralbl. 1901, S. 1185.

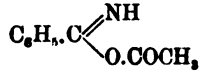
Digitized by Google

setzung von Monochloressigsäure und Acetonitril. — Außer dem erwähnten Chloracetonitril wurde zu den Versuchen hauptsächlich noch Benzylcyanid herangezogen, in welchem die Methylengruppe die Reaktionsfähigkeit erhöht.

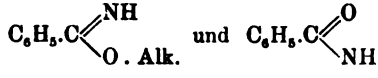
Die Verwendung substituierter Nitrile war aber auch noch von einem anderen Gesichtspunkte aus von großem Interesse. Mit ihrer Hülfe war nämlich die Möglichkeit gegeben, die Konstitution der sekundären Amide, für die nach Pinner außer der gebräuchlichen Formel noch eine zweite in Betracht kommt, festzulegen. Pinner[1]) faßt nämlich diese Körper auf Grund der Bildungsweise einiger von ihnen aus Imidoäthern und Essigsäureanhydrid als Imidoacetate usw. auf, d. h. als Derivate von Imidoäthern, die dadurch entstanden gedacht werden können, daß in letzteren die Alkylgruppe durch ein Säureradikal ersetzt worden ist. Der genannte Forscher hat gezeigt, daß z. B. der aus Benzimidoäther und Essigsäureanhydrid entstehende Körper identisch ist mit dem oben schon erwähnten, von Colby und Dodge zuerst erhaltenen Benzoacetodiamid. Pinner deutet die hier vorliegende Reaktion im Sinne folgenden Schemas:



Er schreibt also z. B. dem Benzoacetodiamid die Konstitution



zu, die seiner Meinung nach die einzig mögliche ist, weil Tautomerie mit der Form $C_6H_5CONHCOCH_3$ ausgeschlossen sei, da sonst auch in dem Falle, wo die Acetylgruppe durch ein Alkyl ersetzt ist, die beiden Formen:



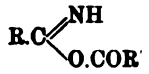
---

[1]) Imidoäther, S. 8.

Digitized by Google

identisch sein müßten. Da letzteres aber nicht zutrifft — denn Imidoäther und alkylsubstituierte Amide unterscheiden sich bekanntlich sehr wesentlich von einander — kommt er zu dem Schluß, daß Körper von der Form R.CONH.COR′ bislang überhaupt noch nicht bekannt seien.

An einer späteren Stelle des zitierten Buches[1]) sieht er sich jedoch gezwungen, nachdem inzwischen durch die Arbeiten von Tafel und Enoch[2]) dargetan worden war, daß durch Alkylierung von Benzamid unter besonderen Umständen nicht das alkylierte Benzamid, sondern der entsprechende Imidoäther sich bildet, auch die Möglichkeit der symmetrischen Formel für die sekundären Amide zuzugeben; d. h. er hält jetzt diese für tautomer in bezug auf die beiden Formen



und R.CONH.COR′.

Eine solche Annahme ist aber nicht sehr wahrscheinlich, weil es sich hier nicht um eine bloße Desmotropie handelt, sondern eine Oszillation von verhältnismäßig so großen Atomkomplexen, wie es die Acidylgruppen sind, angenommen werden müßte. Es bleibt also nur die Wahl zwischen einer der beiden Formeln.

Welche die richtige ist, läßt sich jedoch leicht entscheiden, wenn man sekundäre Amide einmal aus einem substituierten Nitril und einer unsubstituierten Säure, das andere Mal aus dem entsprechenden unsubstituierten Nitril und der korrespondierenden substituierten Säure darstellt. Sind die auf diese Weise gewonnenen Körper identisch, dann kann nur die symmetrische Formel in Betracht kommen. Denn hält man zunächst an der Imidoacetatformel Pinners fest, so würde sich die Reaktion zwischen Säure und Nitril nach dem Schema:

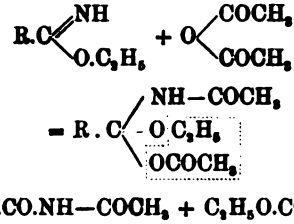
vollziehen müssen, woraus hervorgeht, daß bei Vertauschung von R und R′ verschiedene Körper entständen.

Im folgenden wird jedoch an zwei Beispielen gezeigt

[1]) Imidoäther, S. 59.
[2]) Ber. 28, 1550.

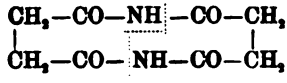
Digitized by Google

werden, daß die Körper identisch sind. Damit ist für die sekundären Amide die symmetrische Struktur erwiesen. Ihre Bildung nach der Pinnerschen Reaktion kann sich also auch nicht im Sinne des oben angeführten Schemas abspielen, sondern man wird sich dieselbe folgendermaßen vorstellen müssen:



$$= R.CO.NH{-}COCH_3 + C_2H_5O.COCH_3.$$

Im Anschluß an diese Untersuchung wurde als Typus einer zweibasischen Säure, über die noch nicht gearbeitet worden ist, die Bernsteinsäure der Gautierschen Reaktion unterworfen. Mit der äquivalenten Menge Äthylencyanid erhitzt, gab dieselbe in hochprozentiger Ausbeute Succinimid. Der Vorgang dürfte so zu erkären sein, daß zunächst ganz normal das sekundäre Amid:

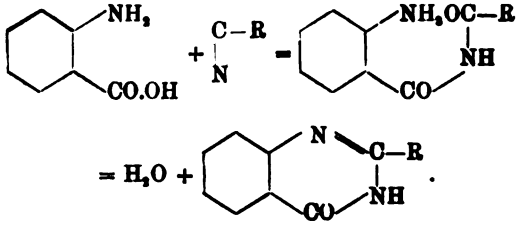


entsteht. Ein solcher zehngliedriger Ring wird natürlich keine große Stabilität besitzen und spaltet sich deswegen sofort im Sinne der punktierten Linie in 2 Mol. des sehr beständigen Succinimids.

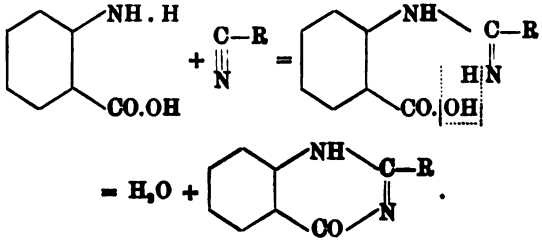
Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Einwirkung von Nitrilen auf verschiedene orthosubstituierte aromatische Säuren — vor allem Anthranilsäure und Salicylsäure — untersucht, bei denen die Möglichkeit innerer Kondensation unter Ringbildung vorlag. Es zeigte sich, daß nur die Anthranilsäure dazu fähig war, während die Salicylsäure wasserabgebend wirkte und dabei das Nitril in das entsprechende Amid verwandelte. Anthranilsäure dagegen kondensierte sich glatt mit einigen Nitrilen zu Chinazolinderivaten. Der dabei sich ab-

Digitized by Google

spielende Vorgang kann im Sinne folgender Gleichung gedeutet werden:



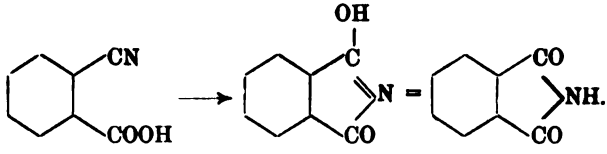
Dabei ist angenommen worden, daß das Carboxyl zunächst in normaler Weise mit der Nitrilgruppe unter vorübergehender Bildung eines sekundären Amids reagiert, worauf zwischen dem Aminrest und dem benachbarten Carbonyl Wasseraustritt erfolgt. Man kann indessen die Bildung der Chinazolinkörper auch so erklären, daß das Cyan zunächst mit der Amidogruppe in Wechselwirkung tritt, d. h. daß Amidinbildung erfolgt, worauf sich der Ring nach der Carboxylgruppe hin schließt:



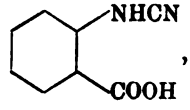
Wie man sieht, würde in diesem Falle das Chinazolinderivat in der tautomeren Form entstehen. Welche der beiden Bildungsweisen die wirklich sich vollziehende ist, konnte nicht sicher ermittelt werden. Immerhin ist die zuerst angeführte etwas wahrscheinlicher. Es entstehen nämlich die entsprechenden Chinazoline viel schneller und in besserer Ausbeute, wenn sich negative Substituenten in den angewandten Nitrilen befinden. Dadurch wird aber, wie im vorstehenden gezeigt worden, die Reaktionsfähigkeit der Cyangruppe gegenüber dem Carboxyl erhöht. So konnte z. B. mit Benzonitril und Acetonitril keine Umsetzung herbeigeführt werden. Wohl aber erfolgte diese bei dem negativeren Benzylcyanid und noch leichter mit p-Chlorbenzylcyanid.

Digitized by Google

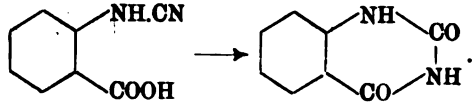
Zum Schluß der Arbeit wurde noch der Versuch gemacht, die Gautiersche Reaktion auch auf solche Körper auszudehnen, bei denen sich sowohl Cyan- als Carboxylgruppe im selben Molekül befinden, so daß bei Wechselwirkung der beiden innere Ringbildung erfolgen kann. Ein Beispiel hierfür war nämlich schon bekannt und zwar die Bildung von Phtalimid[1]) aus o-Cyanbenzoësäure beim Erhitzen der letzteren:



In Analogie hierzu wurde versucht, zunächst einen Körper von der Formel



d. i. eine Phenylcyanamid-o-carbonsäure herzustellen, die dann beim Erhitzen in den bekannten von Griess[2]) zuerst aus Anthranilsäure und Harnstoff erhaltenen Benzoylenharnstoff oder in das 2,4-Diketotetrahydrochinazolin hätte übergehen müssen:

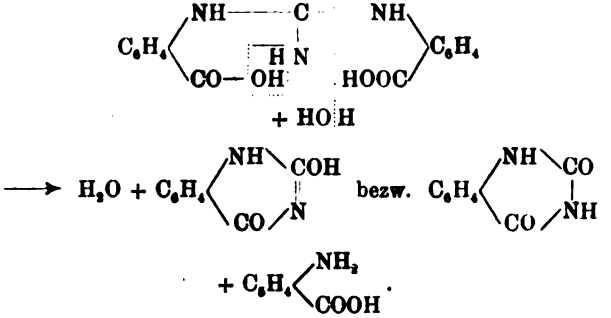


Zu dem Zwecke wurde Anthranilsäure mit dem leicht zugänglichen Bromcyan in Reaktion zu bringen gesucht, doch trat diese weder in ätherischer, noch in alkoholischer oder benzolischer Lösung ein. Ein besseres Resultat wurde bei Gegenwart von Wasser erhalten, indem sofort Ausscheidung eines weißen Körpers erfolgte, der sich jedoch bei näherer Untersuchung als ein Derivat des Guanidins und zwar als Diphenylguanidin-di-o-carbonsäure erwies. Der Körper zeigte nämlich das bemerkenswerte Verhalten, sowohl durch Säuren als auch durch Alkalien, ja selbst schon durch Ammoniak in

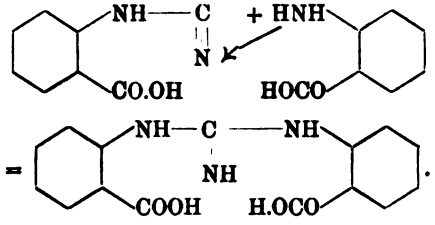
[1]) Beilstein, Bd. II, S. 1228.
[2]) Ber. 2, 416.

Digitized by Google

den oben erwähnten Benzoylenharnstoff und Anthranilsäure gespalten zu werden:



Die Bildung dieser Diphenylguanidin-di-o-carbonsäure hat man sich jedenfalls ganz analog vorzustellen wie die des Diphenylguanidins aus Anilin und Halogencyan.[1]) Offenbar entsteht intermediär die gesuchte Phenylcyanamid-o-carbonsäure, sie tritt aber sofort mit der durch die Bromwasserstoffabspaltung gebildeten bromwasserstoffsauren Anthranilsäure unter Amidinbildung zusammen:



Interessant ist, daß die Bildung des Körpers sich nur in wäßriger Lösung vollzieht. Vielleicht ist die hier vorhandene Möglichkeit, Kristallwasser aufzunehmen — der Körper enthält nämlich $^1/_2$ Mol. in sehr fest gebundenenem Zustande — ausschlaggebend für den Eintritt der Reaktion.

Um die Konstitution der Diphenylguanidin-di-o-carbonsäure ganz sicherzustellen, wurde im Anschluß hieran noch die Einwirkung von Bromcyan auf eine wäßrige Lösung von Anthranilamid untersucht. Wie erwartet, entstand hierbei das Diamid der genannten Säure, das gleichfalls äußerst leicht in Benzoylenharnstoff übergeführt werden konnte.

[1]) Hofmann, Ann. Chem. 67, 129.

Digitized by Google

Nach Erledigung der Untersuchung dieser nicht im gewünschten Sinne verlaufenen Reaktion wurde zum Ausgangspunkt derselben, dem Versuch der Gewinnung der Phenylcyanamid-o-carbonsäure zurückgekehrt. Es wurde jetzt, da offenbar die Bildung von halogenwasserstoffsaurer Anthranilsäure vermieden werden mußte, in bezug auf die Einführung der Cyangruppe in den Aminrest der Anthranilsäure, ganz analog verfahren, wie bei Einführung von Acidylgruppen vermittelst Säurehalogeniden, denn Bromcyan ist ja im Grunde genommen auch weiter nichts als ein solches. Es wurde dementsprechend ein säurebindendes Mittel zugesetzt. Als solches sollte das von Deninger[1]) zuerst zu diesem Zweck verwendete und späterhin noch vielfach mit großem Vorteil benutzte Pyridin dienen. Der Versuch ergab jedoch ein ganz unerwartetes Resultat. Es wurde nämlich die Bildung eines schönen roten Farbstoffs beobachtet, der allerdings zunächst nur in ganz unreinem, schmierigen Zustande erhalten werden konnte. Die hier vorliegende Reaktion wurde daraufhin einer systematischen Untersuchung unterzogen, deren Ergebnis die Auffindung einer großen Klasse neuer Farbstoffe war. In einer folgenden Abhandlung soll darüber des Näheren berichtet werden.

Experimentelles.

I. Teil.

Substituierte sekundäre Amide.

Das bei den im folgenden mitgeteilten Versuchen in der Hauptsache verwendete Monochloracetonitril wurde aus seinem Amid nach der gewöhnlichen, schon von seinem Entdecker Bischoppinck[2]) angewandten Methode dargestellt.

Es wird dabei zweckmäßig folgendermaßen verfahren:

Man verestert Monochloressigsäure vermittelst Schwefelsäure. Der durch Fällen mit Wasser erhaltene rohe Ester wird direkt mit seinem gleichen Volumen konzentriertesten,

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 479.
[2]) Ber. 6, 792.

Digitized by Google

wäßrigen Ammoniaks unter zeitweiligem Kühlen längere Zeit gut geschüttelt, bis die Masse breiig erstarrt. Die Kristallausscheidung kann durch Eiskühlung noch vermehrt werden. Je 100 g des so erhaltenen, gut getrockneten Monochloracetamids werden in einer mit abnehmbarem Helm versehenen und luftdicht verschließbaren, kupfernen Retorte mit je 185 g Phosphorpentoxyd im Vakuum der Destillation unterworfen. Das übergegangene Chloracetonitril ist durch nochmalige Destillation über etwas P_2O_5 leicht völlig rein zu erhalten. Es stellt eine wasserklare, bei 123° siedende Flüssigkeit dar. — Hat man bei der Darstellung für innigste Mischung der Ausgangsmaterialien gesorgt und — was sehr wichtig ist — wie angegeben, einen Überschuß von 20% an Phosphorpentoxyd angewendet, so gelingt es leicht, die Ausbeute an Nitril auf 85% der Theorie zu steigern, berechnet auf das angewandte Monochloracetamid.

Monochloracetonitril und Monochloressigsäure.

Symmetrisches Dichlordiacetamid, $Cl—CH_2—CO—NH—CO—CH_2—Cl$.

Zur Gewinnung dieses Körpers werden äquimolekulare Mengen Monochloressigsäure und Monochloracetonitril im geschlossenen Rohre 3 Stunden lang auf 135°—140° erhitzt.[1]) Nach dem Erkalten digeriert man den festen, aus großen, blättrigen Kristallen bestehenden, etwas braungefärbten Rohrinhalt mit Äther, um unumgesetztes Ausgangsmaterial in Lösung zu bringen, saugt den Rückstand ab und kristallsiert ihn am besten aus Aceton bei Gegenwart von Tierkohle nochmals um. Aus den Mutterlaugen lassen sich die letzten Anteile durch Fällen mit Wasser gewinnen. Die erhaltene Menge beträgt ca. 90% der berechneten.

Das Dichlordiacetamid kristallisiert in silberglänzenden, schneeweißen Blättchen, die bei 189° unter Zersetzung schmelzen.

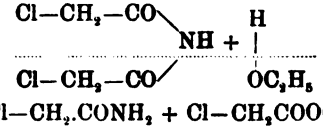
---

[1]) Im Rohr entsteht dabei kein Druck. Erhitzt man jedoch um ca. 5°—10° höher, so tritt Zersetzung ein unter Bildung schwarzer Schmieren und unter Abspaltung von Salzsäure. Genaue Einhaltung der Temperatur ist daher — dies gilt auch für alle folgenden Versuche — Grundbedingung für glatte Umsetzung.

Digitized by Google

Obwohl vollständig geruchlos, besitzt es die Eigenschaft, spurenweise mit der Nasenschleimhaut in Berührung gebracht, heftigsten Niesreiz zu bewirken.

Der Körper ist fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Benzol, Ligroïn, Chloroform und Petroläther, leicht dagegen in heißem Wasser, in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Eisessig. Ferner wird er leicht von wäßrigem Alkali aufgenommen, wobei infolge von Verseifung schon in der Kälte langsam Ammoniak abgespalten wird. In der Wärme erfolgt diese fast momentan. Bei längerem Kochen mit Alkohol spaltet sich Dichlordiacetamid in Chloressigester und Monochloracetamid im Sinne der Gleichung:



$$= Cl{-}CH_2.CONH_2 + Cl{-}CH_2COOC_2H_5.$$

Mit Pyridin erfolgt beim Erwärmen ziemlich energische Reaktion, desgleichen mit Piperidin — hier schon in der Kälte — doch sind die entstehenden Körper, weil schwer in reinem Zustand zu gewinnen, vorläufig nicht näher untersucht worden.

Analyse des Dichlordiacetamids.

I. 0,2970 g Substanz gaben 21,9 ccm N bei 13° und 723 mm.
II. 0,2829 g Substanz gaben 0,4758 g AgCl.

	Berechnet für $C_4H_5NO_2Cl_2$:	Gefunden:
N	8,26	8,28 %
Cl	41,74	41,59 „ .

Monchloracetonitril und Dichloressigsäure.

Chloracetyldichloracetamid, $Cl{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}CHCl_2$.

10 g Dichloressigsäure und 6 g Monochloracetonitril (beides frisch destilliert) werden 2 Stunden lang im Einschlußrohr auf 130° erhitzt. Das Rohprodukt ist ein harter, geschmolzener Kuchen. Die Aufarbeitung geschieht durch mehrmaliges Umkristallisieren aus einer Mischung von gleichen Teilen Benzol und Ligroïn. Man erhält so weiße, sternförmig gruppierte Nädelchen vom Schmelzp. 98°. Der Körper ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, desgleichen in Benzol und Schwefel-

Digitized by Google

kohlenstoff, schwer in Ligroïn und Petroläther, spielend leicht dagegen in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform. Er wirkt stark reizend auf die Nasenschleimhaut und reagiert ebenfalls heftig mit Pyridin und Piperidin.

0,3440 g Substanz gaben 21,1 ccm N bei 23,5° und 758 mm.

	Berechnet für $C_4H_4NO_2Cl_3$:	Gefunden:
N	6,87	6,88 %.

Monochloracetonitril und Trichloressigsäure.

Choracetyltrichloracetamid, $Cl—CH_2—CO—NH—CO—CCl_3$.

15 g Trichloressigsäure, die vorher durch längeres Stehen über konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig getrocknet worden ist, werden mit 7 g frisch destilliertem Monochloracetonitril $2^1/_2$ Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt. Höheres und längeres Erhitzen bewirkt partielle Zersetzung.[1]) Nach dem Erkalten besteht der Rohrinhalt aus einem festen, weißen Kuchen, der beim Umkristallisieren aus Ligroïn, weiße Blättchen vom Schmelzp. 80° liefert. Ausbeute ca. 95%. Der Körper bewirkt starken Niesreiz. Er ist äußerst löslich in kaltem Wasser und sehr hygroskopisch. Beim Liegen an der Luft zerfließt er binnen kurzem zu einem öligen, stark sauren Liquidum, das infolge Verseifung etwas Monochloracetamid und Trichloressigsäure enthält. Auch in allen organischen Solventien ist das Tetrachlordiacetamid spielend leicht löslich. Nur von Ligroïn und Petroläther wird es schwieriger aufgenommen. Beim Kochen mit Alkohol erfolgt Spaltung in Chloracetamid und Trichloressigester. Das Vorhandensein des letzteren wurde

[1]) Als bei einem Versuch etwa 3 Stunden lang auf 140° erhitzt wurde, hatte sich Salzsäure abgespalten und der Rohrinhalt bildete eine schwarze schmierige Masse, aus der sich schließlich geringe Mengen eines in weißen Blättchen kristallisierenden Körpers isolieren ließen, der sich durch sein Verhalten und seinen Schmelzp. 179° als Dichlordiacetamid erwies. Die Bildung desselben ist vielleicht durch einen bei der höheren Temperatur erfolgten vorherigen Austausch der Cyan- und der Carboxylgruppe, d. h. durch eine intermediäre Bildung von Monochloressigsäure zu erklären, obwohl ein solcher Austausch bei aliphatischen Nitrilen und Säuren noch nicht beobachtet worden ist.

Digitized by Google

durch seine Überführung in Chloroform beim Destillieren mit etwas Cyankali nachgewiesen.[1])

Die Analysenresultate sind folgende:

I. 0,2914 g Substanz gaben bei 12° und 761 mm 15,8 ccm N.
II. 0,2918 g Substanz gaben 0,6941 g AgCl.

	Berechnet für $C_4H_8NO_2Cl_4$:	Gefunden:
N	5,88	6,24 %
Cl	59,37	58,79 „.

Monochloracetonitril und Monobromessigsäure.

Symmetrisches Chlor-Brom-diacetamid, $Cl—CH_2—CO—NH—CO—CH_2Br$.

11 g Monobromessigsäure und 6 g Monochloracetonitril werden in einem kleinen Druckkölbchen 3 Stunden lang auf 110° im Ölbad erhitzt. Der nach dem Erkalten noch flüssige Inhalt erstarrt beim Reiben mit dem Glasstab zu einem Brei perlmutterglänzender Blättchen, die am besten aus Benzol umkristallisiert werden. Der Körper schmilzt bei 180° unter Zersetzung, übt heftigen Niesreiz aus und ist wenig löslich in kaltem, leich tin heißem Wasser und Alkohol, desgleichen in Aceton und Benzol. Schwer löslich in Äther, Petroläther und Ligroïn. Durch längeres Kochen mit Alkohol wird — wie am auftretenden Geruch leicht zu erkennen ist — Chlor, bezw. Bromessigester abgespalten. Welcher der beiden Körper entsteht, konnte wegen Mangel an Substanz nicht festgestellt werden.

0,3980 g Substanz gaben bei 17° und 747 mm 23,0 ccm N.

	Berechnet für $C_4H_6NO_2ClBr$:	Gefunden:
N	6,55	6,59 %.

Versuche zur Ermittelung der Konstitution der sekundären Amide.

Wie in der Einleitung ausgeführt wurde, kann aus der Einwirkung eines substituierten Nitrils auf eine unsubstituierte Säure und Vergleich des so gewonnenen Körpers mit der aus dem korrespondierenden unsubstituierten Nitril und der entsprechenden substituierten Säure erhaltenen Verbindung ein

[1]) Beilstein, II, S. 471.

Digitized by Google

Schluß auf die Konstitution der sekundären Amide gezogen werden. Zu diesem Zwecke wurde einerseits

Monochloracetonitril mit Essigsäure, andererseits Acetonitril mit Monochloressigsäure in Reaktion gebracht. In beiden Fällen entstand ein und dasselbe Monochlordiacetamid, woraus für die sekundären Amide symmetrische Struktur folgt. Um noch einen weiteren Beweis hierfür zu erbringen, wurden zwei analoge Versuche

1. mit p-Chlorbenzylcyanid und Phenylessigsäure und
2. mit p-Chlorphenylessigsäure und Benzylcyanid angestellt.

Die enstandenen Mono-p-chlordiphenyldiacetamide erwiesen sich ebenfalls als identisch.

1. Monochloracetonitril und Essigsäure.

Monochlordiacetamid,

$$Cl—CH_2—CO—NH—CO—CH_3.$$

12,6 g Chloracetonitril und 10 g Eisessig wurden 6 Stunden lang auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich aus dem flüssigen Rohrinhalt Kristalle ab, die mit wenig Äther gewaschen und aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurden.

Es resultierten perlmutterglänzende, weiße Blättchen, die bei 105°—106° schmolzen. Dieselben bewirken starken Niesreiz, sind leicht löslich in Wasser Alkohol, Aceton und heißem Benzol, sehr leicht löslich in Eisessig, schwerer in Äther, Ligroïn und Petroläther.

0,2558 g Substanz gaben bei 11° und 749 mm 28,3 ccm N.

	Berechnet für $C_4H_6NO_2Cl$:	Gefunden:
N	10,37	10,71 %.

2. Acetonitril und Monochloressigsäure.

Monochlordiacetamid,

$$Cl—CH_2CO—NH—CO—CH_3.$$

Äquivalente Mengen Monochloressigsäure und Acetonitril (gut getrocknet) wurden 7 Stunden lang auf 135°—140° erwärmt. Durch Behandeln mit Äther ließ sich aus der Reaktionsmasse — allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute — ein Körper gewinnen, der in allen seinen Eigenschaften (Schmelz-

Digitized by Google

punkt, Löslichkeitsverhältnissen usw.) mit dem oben beschriebenen Monochloridacetamid übereinstimmte.

3. p-Chlorbenzylcyanid und Phenylessigsäure.

Mono-p-Chlordiphenyldiacetamid,

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-CO.NH-CO-CH_2.C_6H_5 \\ {\scriptstyle(1)} \\ Cl\,(4)\end{cases}.$$

Das nötige p-Chlorbenzylcyanid wurde durch Umsetzung von p-Chlorbenzylchlorid mit Cyankalium hergestellt.[1])

15 g desselben wurden mit 13,5 g Phenylessigsäure 7 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 230°—240° erhitzt. Nach dem Erkalten war ziemlicher Druck vorhanden. Der Rohrinhalt bildete eine schmierige, braune, mit Kristallnadeln durchsetzte Masse. Durch wiederholtes Waschen mit Äther konnten letztere isoliert und vermittelst Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten werden. Der Körper bildet weiße, breite Nadeln, die bei 172° unzersetzt schmelzen. Er ist schwer löslich in Wasser, Äther, Petroläther und Ligroïn, leicht in heißem Benzol und Alkohol. Durch Alkalien wird er schnell verseift.

0,2544 g Substanz gaben bei 18° und 745 mm 11,4 ccm N.[2])

	Berechnet für $C_{16}H_{14}NO_2Cl$:	Gefunden:
N	4,88	5,07 %.

4. Benzylcyanid und p-Chlorphenylessigsäure.

Mono-p-Chlordiphenyldiacetamid,

$$C_6H_5-CH_2.CO-NH-CO-\underset{(1)}{CH_2}-C_6H_4-\underset{(4)}{Cl}.$$

Die p-Chlorphenylessigsäure wurde nach den Angaben von v. Walther[3]) durch Verseifung ihres Nitrils mittels konzentrierter Kalilauge dargestellt. — Die Reaktion zwischen ihr und dem Benzylcyanid vollzog sich ziemlich schwierig, so daß achtstündiges Erhitzen auf 240° nötig war. Trotzdem ließ die

[1]) Dies. Journ. [2] 67, 377.

[2]) Die Substanz muß sehr sorgfältig mit Kupferoxyd gemischt und auf eine lange Strecke verteilt werden, da es mehrmals passierte, daß trotz der Kohlensäure-Atmosphäre der Körper mit einem Male unter Erglimmen vollständig verbrannte.

[3]) Dies. Journ. [2] 61, 195.

Digitized by Google

Ausbeute noch sehr zu wünschen übrig. Die erhaltenen breiten Nadeln schmolzen bei 172° und zeigten sich auch bezüglich ihres sonstigen Verhaltens als völlig identisch mit dem oben beschriebenen Mono-p-Chlor-diphenyldiacetamid.

0,2052 g Substanz gaben 0,1026 g AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}NO_2Cl$:	Gefunden:
Cl	12,38	12,37 %.

Einwirkung einer zweibasischen Säure auf ihr Nitril.

Bernsteinsäure und Äthylencyanid: Succinimid.

Äquimolekulare Mengen der beiden Körper wurden 7 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 260° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete eine steinharte, grauschwarze Masse. Sie wurde fein zerrieben und mit trockenem Aceton extrahiert. Die vom kohligen Rückstand abfiltrierte Lösung wurde durch Kochen mit Tierkohle möglichst entfärbt und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schieden sich wohlausgebildete, große Rhombenoktaëder ab, die bei 125° schmolzen, sich in Wasser, Alkohol und Aceton leicht lösten und mit Natronlauge starke Ammoniakentwicklung gaben. Der Körper war somit nichts anderes als Succinimid, was auch durch folgende Analyse bestätigt wurde:

0,3251 g Substanz gaben 42,0 ccm N bei 21° und 750 mm.

	Berechnet für $C_4H_5NO_2$:	Gefunden:
N	14,18	14,51 %.

Im Anschluß hieran wurden noch folgende Versuche angestellt, die nur negative Resultate ergaben.

1. Acetonitril und Trichloressigsäure.

Dabei konnte trotz mannigfacher Variation der Reaktionsbedingungen stets nur ein Zerfall der Trichloressigsäure in Chloroform und Kohlendioxyd konstatiert werden. Das Acetonitril wurde in fast unveränderter Menge wiedergewonnen.

2. Thioessigsäure und

a) Acetonitril,
b) Benzonitril,
c) Benzylcyanid.

Digitized by Google

In allen drei Fällen resultierten intensiv rotgefärbte, höchst übelriechende Schmieren, die in allen organischen Solventien äußerst leicht löslich waren und bei der Vakuumdestillation die Ausgangsmaterialien zum größten Teil zurücklieferten.

3. Benzoylcyanid und Phenylessigsäure.

Dabei wurde beträchtliche Blausäureabspaltung festgestellt. Der Rückstand war eine schmierige, nicht weiter zu reinigende Masse, die beim Verseifen mit Alkali ein Gemenge von Benzoësäure und Phenylessigsäure ergab. Vielleicht bestand sie aus dem gemischten Anhydrid der genannten Säuren, das im Sinne der Gleichung:

$$\begin{aligned} &C_6H_5.CO.CN \\ &+ C_6H_5.CH_2.CO.OH \end{aligned} = HCN$$

$$+ \quad \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ C_6H_5CH_2.CO \end{matrix} \!\!>\!\! O$$

entstanden gedacht werden kann. Das Benzoylcyanid hätte dann ähnlich wie ein Säurehalogenid gewirkt.

4. Mandelsäure und Chloracetonitril.

Der Versuch wurde in der Hoffnung unternommen, zu einem Morpholinderivat zu gelangen:

$$\begin{aligned} &C_6H_5.CH(OH)-COOH \\ &+ \quad Cl-CH_2-CN \end{aligned} = \begin{matrix} C_6H_5.CH-CO \\ O \quad\quad NH \\ CH_2-CO \end{matrix} + HCl.$$

Es wurde jedoch bei mehreren Ansätzen stets das Ausgangsmaterial wieder erhalten.

Zum Schluß dieses Teils der Arbeit wurden noch einige Versuche mit einem Repräsentanten der einfachsten halogensubstituierten Nitrile und zwar mit dem leicht zugänglichen Bromcyan angestellt. Letzteres wurde nach der weiter unten beschriebenen vortrefflichen Methode von Scholl gewonnen.

1. Bromcyan und Bromessigsäure.

Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 110° hatte sich wenig Kohlendioxyd und etwas Bromammon gebildet, wahr-

Digitized by Google

scheinlich infolge geringen Wassergehalts der Ausgangsmaterialien, deren größter Teil indessen unverändert geblieben war:

$$BrCN + 2H_2O = Br.COONH_4 = BrNH_4 + CO .$$

Obgleich somit eine chemische Umsetzung nicht herbeigeführt werden konnte, war doch das Verhalten der beiden genannten Körper in anderer Hinsicht interessant. Beim Zusammenbringen derselben in molekularem Verhältnis findet nämlich schon in der Kälte sehr schnell Verflüssigung des Gemisches statt, obwohl Bromcyan bei 53° und Bromessigsäure bei 51° schmilzt. Diese Verflüssigung erfolgt äußerst rasch, selbst wenn man ganz grobe Kristalle anwendet und sie nur sehr wenig mischt. Offenbar handelt es sich hier um ein sogenanntes „Eutektisches Gemenge", dessen Schmelzpunkt tiefer liegt als Zimmertemperatur. Ähnliche Erscheinungen sind schon mehrere bekannt, z. B. die Verflüssigung eines Gemisches von Chloralhydrat und Kampfer.

2. Bromcyan und Cyanessigsäure.

Beim vierstündigen Erhitzen im Rohr auf 110° war ziemlich großer Druck von Kohlendioxyd und Blausäure entstanden. Aus dem flüssigen Rohrinhalt hatten sich wenig weiße Kristalle von Bromammon abgeschieden. Nach Entfernung derselben wurde fraktioniert destilliert. Zunächst gingen bis 30° beträchtliche Mengen wasserfreier Blausäure über, dann kam etwas Bromcyan und schließlich von ca. 80° an eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich als Acetonitril erwies. Bei noch weiterem Erhitzen bis 150° erfolgte rapide Kohlensäureentwicklung, offenbar von Zersetzung nicht in Reaktion getretener Cyanessigsäure herrührend. Gleichzeitig destillierte noch mehr Acetonitril. Zuletzt gingen dann noch geringe Mengen der Säure selbst über. Der Rückstand war eine kohlige Masse. — Das Hauptdestillat von 80°—150° enthielt außer Acetonitril auch Bromoform — wie durch den Geruch leicht zu erkennen war.

Es wurde beim Versetzen mit Wasser als schweres Öl ausgeschieden, war jedoch nicht rein, sondern enthielt noch einen äußerst stechend und erstickend riechenden, die Augen zu Tränen reizenden Körper, der wegen zu geringer Menge nicht isoliert werden konnte. Vielleicht bestand er aus Di-

Digitized by Google

bromacetonitril. Die Reaktion wäre dann ganz analog verlaufen, wie die von van't Hoff[1]) untersuchte Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure, wobei ebenfalls Dibromacetonitril entsteht. Man würde dann den Vorgang folgendermaßen deuten können:

a) $CNCH_2.COOH = 2\,HCN$
$+ 2\,BrCN \quad + CN.CBr_2COOH$
Dibromcyanessigsäure.

b) $CNCBr_2COOH = CN.CBr_2H + CO_2$.

c) $CNCHBr_2 \quad = (CN)_2$
$+ CN—Br \quad + CHBr_3$.

Das Dicyan konnte allerdings nicht direkt nachgewiesen werden.

II. Teil.

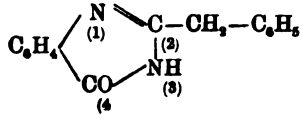
Einwirkung von Nitrilen auf orthosubstituierte aromatische Säuren.

A) Versuche mit Anthranilsäure.

Wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, entstehen hierbei Chinazolinderivate und zwar Abkömmlinge des 4-Ketodihydrochinazolins.

Anthranilsäure und Benzylcyanid.

2-Benzyl-4-ketodihydrochinazolin:



Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man äquivalente Mengen von Anthranilsäure (14 g) und Benzylcyanid (12 g) während zweier Stunden im Ölbad etwas über den Schmelzpunkt der ersteren (145°).

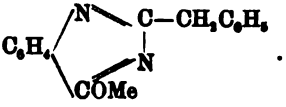
Dabei wird nur wenig Kohlensäure abgespalten, während sich zugleich im Steigrohr ein geringes Sublimat von Ammonkarbamat ansetzt. Die erkaltete Reaktionsmasse wird mit Äther gewaschen und am besten aus Eisessig umkristallisiert. Man

[1]) Ber. 5, 1882, 1571.

Digitized by Google

erhält so feine, seideglänzende Nädelchen, die sich beim Absaugen und Trocknen verfilzen. Schmelzp. 242°.

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther, Petroläther und Ligroïn, ziemlich schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Pyridin. Desgleichen löst er sich beim Erwärmen in wäßrigem Alkali, offenbar unter Bildung des Salzes:



Die Analyse des Körpers — wie auch die der im folgenden beschriebenen Chinazolinderivate — mußten wegen der enormen Schwerverbrennlichkeit im geschlossenen Rohr ausgeführt werden. Bei den Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen erwies es sich zweckmäßig, direkt mit Sauerstoff zu verbrennen. Die Resultate stimmten schließlich (IV) auf den erwarteten Körper.

I. 0,1080 g Substanz gaben bei 13,5° und 769 mm 10,7 ccm N.
II. 0,1529 g Substanz gaben bei 16° und 765 mm 15,6 ccm N.
III. 0,1818 g Substanz gaben 0,4981 g CO_2 und 0,0909 g H_2O.
IV. 0,1646 g Substanz gaben 0,4607 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$:	C 76,21	H 5,13	N 11,89 %
Gefunden:			
I.	—	—	11,84 %
II.	—	—	11,97 „
III.	74,72	5,55	—
IV.	76,32	5,37	—

Da das dem 2-Benzyl-4-ketodihydrochinazolin analog konstituierte 2-Phenyl-4-ketodihydrochinazolin[1]) noch fähig ist — wenn auch schwierig — mit Chlorwasserstoffsäure zu einem Salz zusammenzutreten und dementsprechend auch ein Chloroplatinat zu geben, wurden diesbezügliche Versuche auch mit dem neuen Körper angestellt. Es zeigte sich jedoch, daß selbst nach stundenlangem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr keine Veränderung stattgefunden hatte. Durch

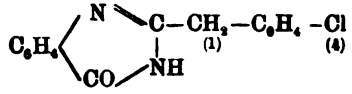
[1]) Dies Journ. [2] 36, 155.

Digitized by Google

die Methylengruppe sind demnach die basischen Eigenschaften völlig zum Verschwinden gebracht worden.

p-Chlorbenzylcyanid und Anthranilsäure.

2-p-Chlorbenzyl-4-ketodihydrochinazolin:



Die Darstellung dieses Körpers geschieht in ganz derselben Weise wie die des vorstehend beschriebenen. Auch die Aufarbeitung des Rohprodukts ist dieselbe. Zu bemerken ist, daß die Reaktion offenbar etwas glatter verläuft, da die Ausbeute beträchtlich höher ist als bei dem Benzylkörper.

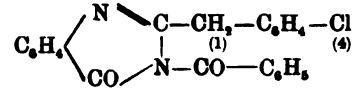
Das 2-p-Chlorbenzyl-4-ketodihydrochinazolin bildet weiße verfilzte, seideglänzende Nädelchen, die bei 240° erweichen und bei 246° unter Zersetzung schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie die des Benzylderivates. Der Körper besitzt natürlich erst recht keine Basizität mehr.

0,1951 g Substanz gaben bei 17° und 748 mm 18,0 ccm N.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}N_2OCl$:	Gefunden:
N	10,35	10,54 %.

Benzoylierung des vorstehenden Körpers.

2-p-Chlorbenzyl-3-benzoyl-4-ketodihydrochinazolin:



1,7 g des p-Chlorbenzylkörpers werden in 10 g Pyridin gelöst und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (0,9 g) versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird die Flüssigkeit in verdünnte Schwefelsäure eingegossen, wobei eine grauweiße, etwas schmierige Masse ausfällt, die durch Umkristallisieren aus Benzol leicht zu reinigen ist. Weiße verfilzte Nädelchen, die bei 170° zu sintern beginnen und bei 210° vollständig geschmolzen sind. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Äther, leicht in Benzol, sehr leicht in heißem Alkohol und Eisessig.

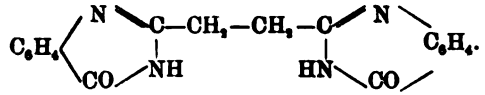
Digitized by Google

0,1202 g Substanz gaben bei 749 mm und 24° 8,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O_2Cl$:	Gefunden:
N	7,50	7,54 %.

Anthranilsäure und Äthylencyanid.

2-Äthylen-bis-4-ketodihydrochinazolin:



2 Mol. Anthranilsäure (15 g) und 1 Mol. Äthylencyanid (4,5 g) werden im Ölbad 1 Stunde lang auf 150° erhitzt. Es ist durchaus nötig, möglichst reine Ausgangsmaterialien zu verwenden, dieselben gut zu mischen und die Temperatur nicht höher steigen zu lassen, weil man sonst ein durch kohlige Massen verschmiertes Rohprodukt erhält, das sich nicht reinigen läßt. Verfährt man aber, wie angegeben, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser, von etwas Anilin, von Kohlensäure und Ammoniak eine braune schmierige Masse, die beim Auskochen mit Alkohol ein hellgelbes, sandiges Pulver hinterläßt. Beim Umkristallisieren des letzteren aus Essigsäure erhält man feine, schwach gelbliche, unter dem Mikroskop sternförmig gruppiert erscheinende Nädelchen. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 310°. Der Körper ist unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in allen organischen Solventien, mit Ausnahme von Pyridin, in welchem er sich sehr leicht, und von Eisessig, in dem er sich beim Kochen ziemlich leicht löst. Zusatz von etwas Wasser erhöht die Löslichkeit in letzterem. Er nimmt dabei 1 Mol. Kristallwasser auf, das sehr fest gebunden ist, da es erst bei 190°—200° entweicht.

Das 2-Äthylen-bis-4-ketodihydrochinazolin ist sehr schwer verbrennlich, wie die Analysenresultate deutlich erkennen lassen.

A) Kristallwasserhaltiger Körper.

I. 0,1842 g Substanz gaben bei 24° und 755 mm 19,75 ccm N.
II. 0,1221 g Substanz gaben bei 23° und 752 mm 17,9 ccm N.
III. 0,1307 g Substanz gaben bei 17° und 748 mm 18,85 ccm N.
IV. 0,1017 g Substanz gaben 0,2354 g CO_2 und 0,0543 g H_2O.
V. 0,1939 g Substanz gaben 0,4454 g CO_2 und 0,0817 g H_2O.
VI. 0,1567 g Substanz gaben 0,3695 g CO_2 und 0,0696 g H_2O.

Digitized by Google

VII. 0,3062 g Substanz gaben bei zweistündigem Erhitzen auf 200° einen Gewichtsverlust von 0,0165 g H_2O.

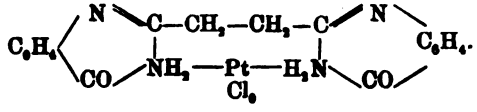
Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4O_2 + H_2O$:	C 64,21	H 4,81	N 16,70	H_2O 5,36 %
Gefunden:				
I.	—	—	16,52	—
II.	—	—	16,35	—
III.	—	—	16,48	—
IV.	63,15	5,93	—	—
V.	62,67	4,68	—	—
VI.	64,25	4,93	—	—
VII.	—	—	—	5,36 %.

B) Kristallwasserfreier Körper.

0,1489 g der bei 200° getrockneten Substanz gaben bei 20° und 740 mm 22,8 ccm N.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4O_2$:	Gefunden:
N	17,65	17,64 %.

Das 2-Äthylen-bis-4-ketodihydrochinazolin hat sowohl saure als basische Eigenschaften. Es ist sehr leicht löslich in konzentrierter heißer Salzsäure. Beim Abkühlen scheiden sich dann feine weiße Nädelchen des salzsauren Salzes aus. Dasselbe ist jedoch höchst unbeständig, da es schon durch Wasser zum größten Teil hydrolytisch gespalten wird. Versetzt man die heiße salzsaure Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure, so fällt ein kristallinischer Niederschlag des Chloroplatinats aus. Es bildet gelbe Nädelchen, die sich erst oberhalb 300° zersetzen und besitzt die Zusammensetzung:



0,1098 g Substanz gaben 0,0295 g Pt.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4O_2.PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	26,77	26,87 %.

Noch ausgeprägter als die sauren sind die basischen Eigenschaften des 2-Äthylen-bis-4-ketodihydrochinazolins. Es löst sich beim Erwärmen äußerst leicht in mäßig konzentrierter Natronlauge auf. Beim Abkühlen erstarrt dann die Flüssigkeit zu einem Brei feiner, langer, asbestartiger Nadeln des Natriumsalzes. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und

Digitized by Google

Athylalkohol, sehr leicht in warmem Methylalkohol. Aus letzterem umkristallisiert — wobei allerdings geringe Zersetzung stattfindet — bildet es weiße, prismatische Nädelchen. Seine wäßrige Lösung gibt mit Kupfersalzen einen blaßgrünen amorphen, mit Ferrisalzen einen aus gelben mikroskopischen Nädelchen bestehenden Niederschlag. Das Silbersalz, mit $AgNO_3$ erhalten, ist eine schwere, weiße kristallinische Masse.

Anthranilsäure und Cyanessigsäure.

Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen auf 160°—170° trat nur geringe Reaktion ein. Als aber die Temperatur auf 190°—200° erhöht wurde, erfolgte reichliche Entwicklung von CO_2, auch entstand ein beträchtliches Sublimat von Ammonkarbamat. Die erkaltete Reaktionsmasse gab beim Umkristallisieren aus Alkohol weiße Blättchen vom Schmelzp. 199°, die nichts anderes waren als Cyanacetanilid.

Anthranilsäure und Benzoylcyanid.

In der Hoffnung, das 2-Benzoyl-4-ketodihydrochinazolin zu erhalten, wurden molekulare Mengen der beiden Körper am Steigrohr im Ölbad erhitzt. Die Reaktion verlief jedoch nicht im gewünschten Sinne. Es war starke Blausäureabspaltung zu konstatieren und aus dem Reaktionsgemisch konnte durch Behandeln mit Äther und Umkristallisieren aus Alkohol ein Körper isoliert werden, der bei 183° schmolz und sich als Benzoylanthranilsäure erwies.

0,0939 g Substanz gaben bei 20° und 752 mm 4,9 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$:	Gefunden:
N	5,82	5,91 %.

Im Anschluß hieran wurde noch vergebens versucht, aus Anthranilsäure und Benzonitril das schon bekannte 2-Phenyl-4-ketodihydrochinazolin zu erhalten. Das Ausbleiben der Umsetzung erklärt sich vielleicht durch sterische Einflüsse, denn wenn die Phenylgruppe vom CN durch eine Methylengruppe getrennt ist, tritt ja, wie oben gezeigt wurde, sehr leicht Reaktion ein. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß Benzonitril an und für sich weniger reaktionsfähig gegenüber dem Carboxyl ist als Benzylcyanid. Das Gleiche würde dann auch der Fall

Digitized by Google

sein beim Acetonitril, mit dem es ebenfalls nicht gelang, das entsprechende Chinazolinderivat zu erzeugen.

Da sich Phtalimid in einigen seiner Reaktionen wie o-Cyanbenzoësäure verhält, aus der es ja auch, wie schon erwähnt, durch intramolekulare Umlagerung entstehen kann, so war sein Verhalten gegenüber Anthranilsäure von einigem Interesse.

Bei 160° wirkten beide nur in sehr geringem Maße aufeinander ein. Als aber 2—3 Stunden lang auf 180°—190° erhitzt wurde, bildete sich ein reichliches Sublimat von Ammonkarbamat. Das Reaktionsprodukt lieferte bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmelzp. 180°. Der Körper ist sehr wenig löslich in Wasser, etwas löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Bei der Elementaranalyse, die wegen der Schwerverbrennlichkeit im geschlossenen Rohr ausgeführt werden mußte, wurden Zahlen erhalten, die auf die empirische Zusammensetzung $C_{21}H_{14}N_2O_3$ deuteten.

I. 0,1605 g Substanz gaben bei 16° und 760 mm 11,6 ccm N.
II. 0,1496 g Substanz gaben 0,3971 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.
III. 0,1516 g Substanz gaben 0,4072 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{14}N_2O_3$:	C	H	N
	73,64	4,13	8,20 %
Gefunden:			
I.	—	—	8,42 „
II.	72,43	4,31	—
III.	73,26	4,76	—.

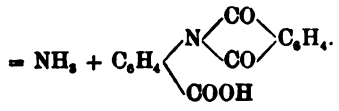
Einen Körper $C_{21}H_{14}N_2O_3$ könnte man sich aber aus Phtalimid und Anthranilsäure — in Analogie zur Bildung des Phtalanils[1]) und des m-Phtalimidobenzoësäureanilids[2]) — nach folgenden Reaktionen entstanden denken:

1. $$C_6H_4\begin{cases}COOH\\NH_2\end{cases} = CO_2 + C_6H_5NH_2.$$

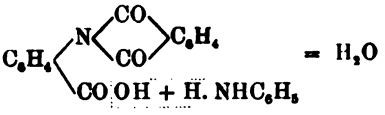
2. $$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases} + HN\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6H_4$$

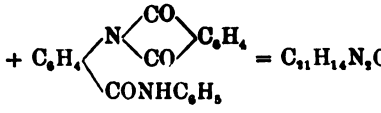
[1]) Ber. 16, 1328. [2]) Das. 16, 1320.

Digitized by Google



3.



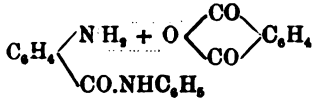


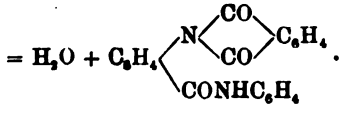
Der entstandene Körper hätte demnach als das Anilid der o-Phtalimidobenzoësäure angesprochen werden müssen.

Es zeigte sich jedoch, daß diese Vermutung nicht richtig war, denn bei einem Vergleich mit einem durch direkte Synthese gewonnenen o-Phtalimidobenzoësäureanilid erwiesen sich die beiden Körper nicht als identisch. Weitere Versuche zur Ermittelung der Konstitution der aus Phtalimid erhaltenen Verbindung $C_{21}H_{14}N_2O_3$ wurden, weil zu weit abseits vom eigentlichen Thema der Arbeit führend, nicht unternommen.

Was die erwähnte Synthese des Anilids der o-Phtalimidobenzoësäure betrifft, so ließ sich dieselbe folgendermaßen bewirken:

Zunächst wurde aus Isatosäure — hergestellt nach der trefflichen Erdmannschen Methode[1]) — durch Einwirkung von Anilin das Phenyl-o-amidobenzamid dargestellt. Dieses wurde dann mit der äquivalenten Menge Phtalsäureanhydrid bei ca. 130° zusammengeschmolzen, wobei die Kondensation glatt vor sich ging gemäß der Gleichung:





[1]) Ber. 32, 2159.

Digitized by Google

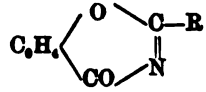
Durch Umkristallisieren der Reaktionsmasse aus Alkohol wurden weiße glänzende Nadeln, die bei 205° schmolzen, erhalten. Sie sind unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

0,2663 g Substanz gaben bei 18° und 745 mm 19,35 ccm N.

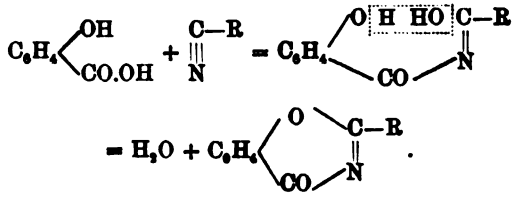
	Berechnet für $C_{21}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
N	8,20	8,25 %.

B) Versuche mit Salicylsäure.

Dieselben wurden unternommen in der Hoffnung, zu Körpern von der Formel



zu gelangen, indem vorausgesetzt wurde, daß die Umsetzung mit Nitrilen analog wie bei der Anthranilsäure verlaufen werde im Sinne des Schemas:



Dies war aber nicht der Fall. Es zeigte sich, daß die Salicylsäure lediglich wasserabgebend wirkte unter Übergang in eines ihrer Anhydride. Das abgespaltene Wasser verseifte dann bei der hohen Temperatur sofort das Nitril zu dem entsprechenden Amid.

Salicylsäure und Benzylcyanid.

Erhitzt man molekulare Mengen der beiden Körper ca. 2 Stunden lang im Ölbad auf 170° und behandelt nach dem Erkalten die halbflüssige Reaktionsmasse mit einem Gemisch von Äther und Petroläther, so fällt aus der klaren Lösung sehr bald — besonders beim Reiben mit dem Glasstab — eine reichliche Menge glänzender, weißer Kristallflitter aus. Durch Waschen mit Äther und Umkristallisieren aus Alkohol sind sie leicht zu reinigen. Man erhält große perlmutter-

Digitized by Google

glänzende Blätter vom Schmelzp. 155°, die weiter nichts sind als Phenylacetamid.

0,1590 g Substanz gaben bei 12° und 767 mm 14,0 ccm N.

	Berechnet für C_8H_9NO:	Gefunden:
N	10,40	10,55 %

Überläßt man die vom Phenylacetamid abfiltrierte Mutterlauge sich selbst, so scheiden sich nach einigen Tagen, wenn die Hauptmenge des Lösungsmittels verdunstet ist, weiße Krusten am Rand und Boden des Gefäßes aus. Mit Äther gewaschen, gehen sie in ein feines, weißes Pulver über, das bei ca. 200° unscharf schmilzt, und wegen seiner Unlöslichkeit in fast allen organischen Solventien nicht gereinigt werden kann. Nur von Pyridin wird der Körper ziemlich leicht aufgenommen, wird aber dabei offenbar chemisch verändert. Das entstehende Produkt konnte ebenfalls nicht gereinigt werden. — Übergießt man den Körper mit Natronlauge, so färbt er sich gelb. Beim Erhitzen verschwindet die Färbung und es erfolgt klare Lösung. Beim Versetzen der letzteren mit Salzsäure scheidet sich ein voluminöser Brei feiner, weißer Nädelchen von Salicylsäure aus. Es liegt somit aller Wahrscheinlichkeit nach, zumal da der Körper offenbar durch intramolekulare Wasserabspaltung entstanden ist, eines der verschiedenen Anhydride der letzteren vor. Am besten stimmen die Eigenschaften des Körpers mit denen des von Schiff[1]) zuerst beschriebenen Tetrasalicylids überein.

Um zu bewirken, daß sich der Wasseraustritt in der gewünschten Weise vollziehe, wurden daraufhin dem Gemisch von Salicylsäure und Benzylcyanid wasserentziehende Mittel zugesetzt und zwar einerseits Essigsäureanhydrid, andererseits Phosphoroxychlorid. Doch konnte auch dadurch kein besseres Resultat erzielt werden. Im ersteren Falle entstand nämlich in sehr reichlicher Ausbeute Acetylsalicylsäure, im letzteren Falle wiederum ein salicylidartiger Körper, der keiner näheren Untersuchung unterworfen wurde.

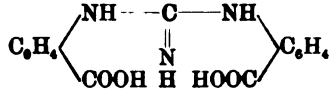
[1]) Ann. Chem. 168, 221.

Digitized by Google

III. Teil.

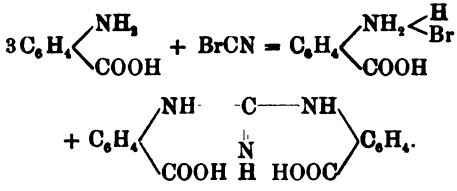
Einwirkung von Bromcyan auf Anthranilsäure.

Um Phenylcyanamid-o-karbonsäure darzustellen wurde — wie schon in der Einleitung erwähnt — Bromcyan auf Anthranilsäure einwirken gelassen, in der Erwartung, daß die Reaktion analog verlaufen werde wie die Einwirkung von Chlorcyan auf m-Amidobenzoësäure, wobei m-Cyanamidobenzoësäure[1]) entsteht. Auffallenderweise war jedoch bei Gegenwart organischer Solventien keine Umsetzung zu erzielen. Der Versuch wurde nun in wäßriger Lösung wiederholt und zwar mit dem überraschenden Resultat, daß sofort in reichlicher Menge ein weißer Körper ausfiel, der sich bei der späteren Untersuchung als Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure



erwies.

Bei der Bildung desselben haben offenbar 3 Mol. Anthranilsäure mit einem Mol. Bromcyan zusammengewirkt gemäß der Gleichung:



Auf Grund dieser Überlegung wurde die Darstellung der Säure, die ursprünglich aus gleichen Molekülen Anthranilsäure und Bromcyan[2]) erfolgt war — wobei natürlich viel Bromcyan unumgesetzt blieb — folgendermaßen vorgenommen:

30 g Anthranilsäure, gelöst in $^3/_4$ l heißem Wasser, wurden mit einer Lösung von 8 g Bromcyan in 250 ccm warmen

[1]) Ber. 15, 2113.

[2]) Die Darstellung des Bromcyans wurde nach der trefflichen Methode von Scholl bewirkt, deren springender Punkt der ist, daß man eine Cyankalium-Lösung zu Brom fließen läßt. Die Ausbeute an Bromcyan beträgt dabei ca. 90 %, während sie bei umgekehrtem Verfahren — Eintragen von Brom in Cyankalium-Lösung — sehr schlecht ist.

Digitized by Google

Wassers versetzt. Nachdem die Flüssigkeit einige Augenblicke klar geblieben war — erste Phase des Prozesses! — erfolgte mit einem Male die Abscheidung eines dicken Breis weißer, mikroskopisch feiner Nädelchen, deren Menge durch Abkühlen noch vermehrt werden konnte. Nach einigem Stehen wurde die Masse auf dem Büchnertrichter abgesaugt und mehrmals mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gewaschen. — Das Filtrat wurde etwas eingedampft, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und dann mit Essigsäure wieder angesäuert. Durch Ausäthern ließen sich nunmehr etwas über 9 g, also ca. $^1/_3$ der angewendeten Anthranilsäure wieder gewinnen, ein Beweis, daß die oben aufgestellte Bildungsgleichung zu Recht besteht.

Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wurde auf Tontellern getrocknet und aus viel Eisessig umkristallisiert. Der Rest der Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure konnte aus der Mutterlauge durch Fällen mit Wasser gewonnen werden. Die Ausbeute betrug etwa 20 g, das sind ca. 90% der Theorie.

Der Körper bildet ganz schwach grünlichgelb gefärbte Nädelchen, die bei 201° unter Zersetzung schmelzen. Er ist fast unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in den meisten organischen Solventien. Nur Eisessig löst ihn beim Kochen etwas reichlicher, wenn auch ziemlich langsam.

Die Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure zeigt ein charakteristisches Verhalten beim Erhitzen. Beim Schmelzen spaltet sich nämlich reichlich Ammoniak und Kohlensäure ab, und es hinterbleibt ein glasiger, olivengrüner, spröder Rückstand, dessen Menge etwa $^4/_5$ der angewendeten Säure beträgt. Der Körper hat basischen Charakter und löst sich demzufolge leicht in Mineralsäuren. Vielfache Versuche, ihn kristallisiert zu erhalten oder in kristallisierte Derivate überzuführen, hatten vorläufig keinen Erfolg.

Wie aus den im folgenden mitgeteilten Analysenresultaten ersichtlich ist, enthält die Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure $^1/_2$ Mol. Wasser und zwar in sehr fest gebundenem Zustande. Es kann nämlich durch stundenlanges Kochen mit Eisessig nicht entfernt werden und auch beim Erhitzen geht es nur schwierig bei etwa 190° fort, also nur 10° unterhalb des Schmelzpunktes der Säure, wo völlige Zersetzung eintritt.

Digitized by Google

Aus diesem Grunde war eine direkte Bestimmung des Kristallwassers nicht angängig.

Analysen.[1])

I. 0,1240 g Substanz gaben bei 15° und 775 mm 14,65 ccm N.
II. 0,1891 g Substanz gaben bei 15° und 770 mm 16,1 ccm N.
III. 0,2244 g Substanz gaben 0,1007 g H_2O und 0,4710 g CO_2.
IV. 0,2212 g Substanz gaben 0,0950 g H_2O und 0,4681 g CO_2.
V. 0,2250 g Substanz gaben 0,0993 g H_2O und 0,4829 g CO_2.
VI. 0,1679 g Substanz gaben 0,0770 g H_2O und 0,3600 g CO_2.
VII. 0,1383 g Substanz gaben 0,0536 g H_2O und 0,2861 g CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O_4 + {}^1/_2H_2O$:	C 58,40	H 4,59	N 13,66 %
Gefunden:			
I.	—	—	14,12 „
II.	—	—	13,74 „
III.	57,22	4,98	—
IV.	57,72	4,77	—
V.	58,52	4,86	—
VI.	58,45	5,10	—
VII.	58,54	4,47	—

Da es von Interesse war, festzustellen, inwieweit Substituenten die Umsetzung der Anthranilsäure mit Bromcyan beeinflussen, wurde letzteres auf Mono-[2]) und Dibromanthranilsäure[3]), sowie auf Nitroanthranilsäure[4]) einwirken gelassen. In allen drei Fällen erfolgte jedoch keine Reaktion. Grundbedingung für das Eintreten derselben scheint demnach zu sein, daß die betreffende Säure noch basische Eigenschaften besitzt.

[1]) Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen mußten wegen der großen Schwerverbrennlichkeit im geschlossenen Rohr vorgenommen werden unter sofortiger Verwendung von Sauerstoff.

[2]) Monobromanthranilsäure wurde durch Bromieren von Isatosäure und Zerlegung der so gebildeten Bromisatosäure mittelst Alkali erhalten. Dies. Journ. [2] 38, 35.

[3]) Es wurde zu diesem Versuche die weiter unten beschriebene, durch Bromieren von Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure erhaltene Dibromanthranilsäure benutzt.

[4]) Nitroanthranilsäure wurde durch Nitrieren von Acetylanthranilsäure und Abspalten der Acetylgruppe mittels Salzsäure erhalten. Ber. 30, 1098.

Digitized by Google

Beweise für die Konstitution der Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure.

Um die auf Grund der angegebenen Analysenresultate aufgestellte Konstitution zu beweisen, wurden folgende Versuche unternommen:

1. Spaltung der Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure und zwar
   a) mit Alkalien,
   b) mit Mineralsäuren.
2. Einwirkung von Brom auf die Säure.
3. Einwirkung von Bromcyan auf Anthranilamid.

1a) Spaltung der Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure mit Alkalien.

Etwa 10 g der Säure wurden mit 100 ccm 10prozent. Natronlauge einige Zeit lang gekocht. Es entstand eine klare, etwas blau fluoreszierende Lösung. Beim Versetzen derselben mit überschüssiger Salzsäure kristallisierte beim Erkalten eine reichliche Menge schwach bräunlich gefärbter Nädelchen aus. Dieselben wurden abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag oberhalb 360°. In Alkalien löste sich der Körper leicht mit intensiv blauer Fluoreszens und wurde aus der Lösung schon durch Kohlensäure wieder gefällt. Beim Erhitzen sublimierte er zum größten Teil unzersetzt in schön irisierenden, weißen Blättchen. Alle diese Eigenschaften, sowie auch seine Löslichkeitsverhältnisse deuteten auf den von Grieß[1]) durch Zusammenschmelzen von Anthranilsäure mit Harnstoff zuerst erhaltenen und später von Abt[2]) eingehender beschriebenen Benzoylenharnstoff oder das 2,4-Diketotetrahydrochinazolin hin. Die Analyse bewies die Richtigkeit dieser Ansicht.

1. 0,1966 g Substanz gaben bei 15° und 760 mm 29,7 ccm N.
2. 0,1431 g Substanz gaben bei 15° und 760 mm 21,3 ccm N.

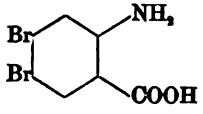
	Berechnet für $C_6H_6N_2O_2$:	Gefunden:	
		1.	2.
N	17,82	17,70	17,48 %.

[1]) Ber. 2, 416.
[2]) Dies. Journ. [2] 39, 142.

Digitized by Google

Spaltung Brombenzoylenharnstoff und Bromanthranilsäure hätte liefern müssen, wurde er mit wäßrigem Alkali gekocht. Nach dem Erkalten wurde in die klare Lösung Kohlensäure eingeleitet, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der nach dem Trocknen oberhalb 360° schmolz und in irisierenden Blättchen sublimierte und somit weiter nichts war als Benzoylenharnstoff. Das Filtrat davon wurde darauf mit Salzsäure versetzt, wobei ein dicker, weißer Niederschlag entstand, der aus Alkohol umkristallisiert wurde. Es resultierten schwach gelbliche Nädelchen vom Schmelzp. 227°. Sie waren etwas löslich in Äther, und Benzol, schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton, desgl. in Alkalien.

Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen der von Smith[1]) entdeckten und von Dorsch[2]) aus Dibromisatosäure hergestellten Dibromanthranilsäure von der Formel



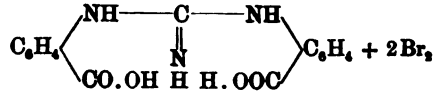
überein.

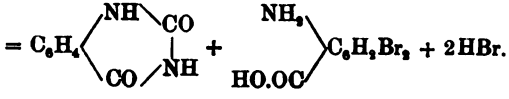
Eine Stickstoffbestimmung bewies endgültig die Identität der beiden Körper.

0,4303 g Substanz gaben bei 14° und 760 mm 17,7 ccm N.

	Berechnet für $C_7H_5NO_2Br_2$:	Gefunden:
N	4,76	4,84 %.

Die Bromierung der Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure ist demnach im Sinne folgenden Schemas verlaufen:



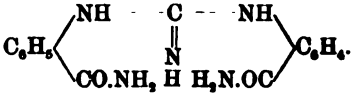


[1]) Ber. 10, 1706.
[2]) Dies. Journ. [2] 33, 37.

Digitized by Google

3. Einwirkung von Bromcyan auf Anthranilamid.

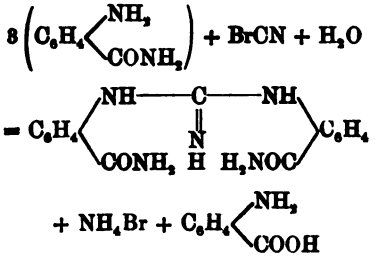
Amid der Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure,



Das nötige Anthranilamid wurde nach Kolbe[1]) durch Umsetzung von Isatosäure mit Ammoniak gewonnen.

12 g desselben, gelöst in 150 ccm heißem Wasser, wurden mit einer Lösung von 3,1 g Bromcyan in 50 ccm warmem Wasser versetzt. Schon in der Wärme entstand eine milchige Trübung und beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei feiner, schweeweißer Nadeln. Durch Umkristallisieren aus Wasser konnten sie leicht gereinigt werden. Es wurden so unter dem Mikroskop sternförmig gruppiert erscheinende Nädelchen erhalten, die oberhalb 290° schmelzen. Der Körper ist sehr schwer löslich in Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, desgl. in Pyridin und Essigester. Von Eisessig dagegen wird er sehr leicht aufgenommen und zwar mit schön blauer Fluoreszenz. Heißes Wasser löst ihn ebenfalls leicht, kaltes ziemlich schwer. Die wäßrige Lösung ist durch einen intentiv bittersüßen Geschmack ausgezeichnet.

Da die Bildung des Diphenylguanidin-di-o-karbonsäureamids offenbar nach der Gleichung



vor sich geht, so mußte im Filtrat sowohl Brom als auch Anthranilsäure nachweisbar sein. Beides war der Fall. Es werden somit nur $^2/_3$ des Anthranilamids für die Bildung des Diphenylguanidin-di-o-karbonsäureamids verwendet. Um es

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 475.

Digitized by Google

seinem ganzen Betrage nach dafür nutzbar zu machen, wurde der Versuch bei Gegenwart eines säurebindenden Mittels wiederholt. Als solches diente Natriumacetat. Das Resultat war, wie erwartet, eine beträchtliche Erhöhung der Ausbeute.

Das Diphenylguanidin-di-o-karbonsäureamid enthält 1 Mol. Kristallwasser, das oberhalb 100° entweicht, wobei sich der Rückstand unter gleichzeitiger partieller Zersetzung gelblich färbt. Aus diesem Grunde wurde eine direkte Bestimmung des Kristallwassers unterlassen.

I. 0,2055 g Substanz gaben 41,1 ccm N bei 14° und 752 mm.
II. 0,1301 g Substanz gaben 27,2 ccm N bei 22° und 748 mm.
III. 0,2224 g Substanz gaben 0,4685 g CO_2 und 0,1076 g H_2O.
IV. 0,1101 g Substanz gaben 0,2310 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O_3 + H_2O$:	C	H	N
	57,09	5,45	22,25 %
Gefunden:			
I.	—	—	23,28 „ [1]
II.	—	—	23,31 „ [1]
III.	56,83	5,38	—
IV.	57,21	5,69	—.

Spaltung des Diphenylguanidin-di-o-karbonsäureamids.

Übergießt man den Körper in der Kälte mit konzentrierter Salzsäure, so löst er sich klar auf. Erhitzt man dann die Lösung zum Kochen, so erfolgt ganz plötzlich Ausscheidung eines dicken Breis weißer Nädelchen, die nach dem Trocknen sehr hoch schmelzen und sich gut sublimieren lassen. Sie sind also weiter nichts als Benzoylenharnstoff. Die Salzsäure wirkt demnach zunächst verseifend auf das Amid ein und spaltet dann sofort die intermediär entstandene Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure in Benzoylenharnstoff und Anthranilsäure. In der Tat ließ sich letztere auf die bekannte Weise im Filtrat nachweisen.

Ganz derselbe Vorgang vollzieht sich, wenn man das Amid

[1]) Die schlecht stimmenden Werte für Stickstoff erklären sich jedenfalls daraus, daß selbst bei vorsichtigster Verbrennung stets ziemliche Mengen Stickoxyde entstanden waren.

Digitized by Google

mit Alkalien kocht, nur tritt natürlich dabei Ammoniakentwicklung auf.

Das Amid der Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure bildet ein gut kristallisierendes Chromat. Versetzt man nämlich seine wäßrige Lösung mit Chromsäure oder Kaliumbichromat, so scheidet sich das Salz sehr bald in Gestalt glänzender, orangefarbener Blättchen aus.

Noch charakteristischer als dieses ist das Pikrat, das beim Versetzen der Eisessiglösung des Amids mit Pikrinsäure als kristallinischer Niederschlag ausfällt. Es ist sehr schwer löslich in allen Solventien. Verhältnismäßig noch am leichtesten kristallisiert es aus heißem Nitrobenzol. Der Körper bildet dann zitronengelbe, unter dem Mikroskop sehr schön grün fluoreszierende, konzentrisch gruppierte Nädelchen, die oberhalb 280° schmelzen und die Formel $C_{15}H_{15}N_5O_2 + C_6H_3N_3O_7$ besitzen.

I. 0,1071 g Substanz gaben 20,8 ccm N bei 23° und 750 mm.
II. 0,0932 g Substanz gaben 17,7 ccm N bei 22° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_8O_9$:	Gefunden:	
		I.	II.
N	21,33	21,60	21,82 %.

Digitized by Google

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXV. Zur Gewinnung von Benzimidazolen aus den Dinitrodiphenylaminen;

von

R. von Walther und A. Kessler.

Das Ausgangsmaterial zu den Versuchen bildete vorläufig das gewöhnliche unsymmetrische Dinitrodiphenylamin, welches durch Umsetzung des 1-Chlor-2,4-dinitrobenzols mit Anilin gewonnen wird, und zwar am besten in alkoholischer Lösung, aus welcher das Diphenylamin beim Abkühlen als ziegelrote Nadeln auskristallisiert und gereinigt den Schmelzpunkt 154° bis 155° zeigte. Bekanntlich ist der Körper zuerst von Clemm aus Dinitrobrombenzol und Anilin dargestellt, später von Willgerodt mit Dinitrochlorbenzol die Umsetzung wiederholt worden und ist die Verwendung dieses Ausgangsmaterials für die Zukunft beibehalten worden.[1])

Aus dem Dinitrodiphenylamin haben Nietzki und Amenräder durch Reduktion der orthoständigen Nitrogruppe das 4-Nitro-1-Aminodiphenylamin gewonnen, welche Base mit Acetanhydrid ein Acetylderivat vom Schmelzp. 163°—164° bildet.

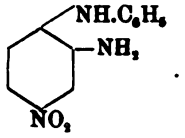
Es läßt sich jedoch, wie im Folgenden kurz ausgeführt werden wird, auch die Anhydroverbindung des Acetylkörpers, die Benzimidazolbase, verhältnismäßig gut gewinnen. Da das 2-Amino-4-Nitrodiphenylamin mit salpetriger Säure das Azimid liefert, wie Nietzki festgestellt hat, so stand die Anhydritisierung des Acetylderivats zum Benzimidazol in ziemlich sicherer Aussicht.

---

[1]) Nietzki u. Amenräder, Ber. 28, 2969; Reitzenstein, dies. Journ. [2] 68, 254.

Digitized by Google

2-Amino-4-Nitrodiphenylamin,

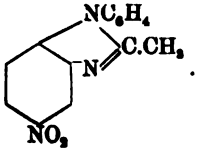


Nietzki und Amenräder beschreiben den Körper als rote Nadeln vom Schmelzp. 124°. Sie erzielten den Körper durch partielle Reduktion des Dinitrodiphenylamins mit alkalischer Zinnchlorürlösung oder mit alkoholischem Schwefelammon. Das letztere Mittel erwies sich als recht brauchbar. Nach dem Reinigen des Reduktionsproduktes durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurden gelbe Nadeln erhalten, die den Schmelzp. 131° ergaben. Andererseits war es auch der Fall, daß rote Nadeln vom Schmelzp. 119° anschossen, die jedoch kristallwasserhaltig befunden wurden und in den gelben Körper vom Schmelzp. 131° überzuführen waren. Es scheint, als ob das Produkt vom Schmelzp. 124°, wie es von Nietzki und Amenräder gefunden wurde, ein Gemisch von wasserfreiem und wasserhaltigem Material vorstellt.

4-Nitro-2-acetamidodiphenylamin.

Sowohl aus dem gelben wie aus dem roten vorbeschriebenen Nitramidodiphenylamin erhält man mit Essigsäureanhydrid dasselbe Acetylderivat, dessen Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit Nietzki und Amenräder zu 164° gefunden wurde. Der Körper hat keine basischen Eigenschaften mehr, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure geht er nach und nach in Lösung. Es wird hierbei die Acetylgruppe nicht wieder abgespalten, wie man vermuten könnte, sondern es bildet sich die basische Anhydroverbindung:

N-Phenyl-C-Methylnitrobenzimidazol,



Man kann die Base auch direkt aus dem Nitroamidodiphenylamin erhalten, wenn man das Ausgangsmaterial am

Digitized by Google

Steigrohr mit einem gewissen Überschuß von Acetanhydrid längere Zeit kocht. Der Ansatz wird auch hierbei mit Säure ausgezogen und die in Lösung gegangene Verbindung mit Ammoniak wieder ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man schöne weiße Nadeln vom Schmelzp. 170°, die in salzsaurer Lösung sowohl mit Platinchlorid, als auch Quecksilberchlorid charakteristische Doppelsalze liefern und sich somit als von ausgesprochen basischem Charakter erweisen.

Die Reduktion der vorhandenen Nitrogruppe läßt sich, wie es scheint, am besten wiederum mit alkoholischem Schwefelammon erreichen, doch macht die Reinigung der Amidoverbindung einige Schwierigkeit. Man kann jedoch die Base als braunes Pulver erzielen vom Schmelzp. 145°—146°, die sich nach ihrem Verhalten ohne Zweifel wie eine wahre Aminoverbindung verhält. Wir werden die Verhältnisse näher zu charakterisieren suchen.

Dresden, im Dezember 1903.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXVI. Darstellung von Benzolazodiphenylaminen aus Amidoazobenzol;

von

R. von Walther und A. Lehmann.

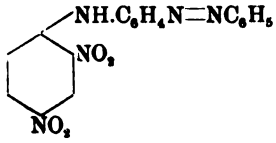
Die Umsetzung des Pikrylchlorids und des Dinitrochlorbenzols mit primären Basen verläuft bekanntlich ohne Schwierigkeit; in dieser Richtung ist eine große Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden.

Nach den vorliegenden Versuchen läßt sich auch Amidoazobenzol mit beiden genannten Chlorderivaten umsetzen, man

Digitized by Google

erhält so Dinitro- und Trinitro-Benzolazodiphenylaminverbindungen, deren Studium näher durchgeführt werden wird.

α-4-Benzolazo-α_1-2,4-Dinitrodiphenylamin,



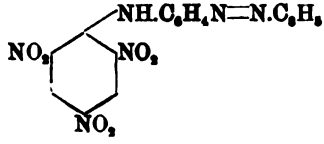
Zur Durchführung der Operation ist es notwendig, die beiden Komponenten im Ölbade für längere Zeit auf 130° zu erhitzen, das Reaktionsprodukt wird dabei etwas verharzt und bietet deshalb der Reinigung einige Schwierigkeit. Sie kann erzielt werden durch wiederholtes Auskochen mit ca. 95 prozent. Alkohol und durch nachfolgende Kristallisation aus Eisessig. Der Körper ist kristallinisch und orangerot gefärbt, der Schmelzpunkt liegt bei 175,5°—176°.

Die Stickstoffbestimmung ergab wegen der schweren Verbrennlichkeit der Substanz etwas zu geringe Werte.

0,0989 g Substanz lieferten bei 16° und 764 mm B. 16 ccm N.

Berechnet für $C_{18}H_{13}O_4N_5$:	Gefunden:
N = 19,28	18,96 %.

α-4-Benzolazo-α_1-2,4,6-Trinitrodiphenylamin,



Pikrylchlorid setzt sich mit Amidoazobenzol etwas leichter um als das Dinitrochlorbenzol; die Reaktion vollzieht sich schon bei Wasserbadtemperatur. Der Ansatz wird mit Benzol ausgekocht, wobei das entstandene salzsaure Amidoazobenzol ungelöst zurückbleibt. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol oder Eisessig erhält man goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 176°—177°.

0,1038 g Substanz ergaben bei 15° und 750 mm B. 18,4 ccm N.

Berechnet für $C_{12}H_9O_6N_5$:	Gefunden:
N = 20,59	20,46 %.

Digitized by Google

Beide, im Vorhergehenden kurz beschriebenen Körper bedürfen noch der genaueren Charakterisierung, namentlich wird es sich lohnen, die Untersuchung der Reduktionsprodukte aufzunehmen.

Dresden, im Dezember 1903.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXVII. Über die Einwirkung von Ammonpersulfat auf Thiobenzamid;

von

R. von Walther.

Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf schwefelhaltige Körper vom Charakter der Thiosäureamide ist wohl zuerst von A. W. Hofmann durchgeführt worden, als er bei der Darstellung von Senfölen durch Oxydation von sulfokarbaminsauren Salzen organischer Basen mit Jod in alkoholischer Lösung die Abscheidung von Schwefel erzielte.[1])

Die Reaktion verlief nach der Gleichung:

$$C_2H_5NH.\overset{C=S}{\diagdown\diagup}S.NH_2C_2H_5 + 2J =$$
$$C_2H_5N{=}CS + C_2H_5NH_2.HJ + HJ + S.$$

Bei der Behandlung aromatischer Thioharnstoffe ergab sich, daß neben Senföl eine schwefelfreie Base entsteht, die durch die Untersuchung als ein Triphenylguanidin erkannt wurde.

So verwandelte sich das Thiokarbanilid in das Phenylsenföl und Triphenylguanidin:

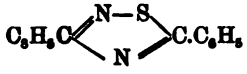
$$2C_{13}H_{12}N_2S + J_2 = C_6H_5N{=}CS + (C_6H_5NH)_2.C{=}NC_6H_5 + S + 2HJ.$$

---

[1]) A. W Hofmann, Ber. 2, 452.

Digitized by Google

Daß auch das Thiobenzamid sich mit Jod partiell entschwefeln ließ, ist gleichfalls bei derselben Gelegenheit von A. W. Hofmann festgestellt worden, er erhielt neben Abscheidung von Schwefel einen von ihm als sehr schön kristallisierende Verbindung beschriebenen Körper, dessen Konstitution aber erst später von ihm in Gemeinschaft mit Gabriel aufgeklärt wurde. Es liegt danach in diesem Derivat ein Thiodiazol der Formel

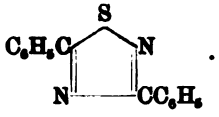


vor.[1])

Unterdessen hatten Wanstrat das Thiocuminamid und Bernthsen das Phenylessigsäureamid in gleicher Weise partiell entschwefelt[2]), doch blieb die Umsetzung auf diese vereinzelten Thioamide beschränkt.

Es wurde nun gefunden, daß in demselben Sinne wie Jod auch die Persulfate oxydierend auf die Thiosäureamide einwirken. Es wurde mit Vorteil das Ammonpersulfat angewendet. Die Verwendung dieses Mittels erlaubt die Durchführung des Versuchs auch mit größeren Mengen des Thioamids in einfachster Weise und bei gewöhnlicher Temperatur, nämlich durch Verreibung des Thioamids mit der wäßrigen Lösung des Persulfats.

3,5-Diphenyl-1,2,4-Thiodiazol,



Läßt man die Wirkung einer gesättigten Ammonpersulfatlösung auf größere Mengen von Thiobenzamid in der Wärme verlaufen, so setzt plötzlich eine sehr stürmische Reaktion ein, die kaum zu mäßigen ist. Man verreibe daher das Thio-

---

[1]) A. W. Hofmann, Ber. 2, 454 u. 645; A. W. Hofmann und Gabriel, Ber. 25, 1578.

[2]) Wanstrat, Ber. 6, 332; Bernthsen, Ann. Chem. 184, 310.

Digitized by Google

benzamid, welches fein pulverisiert anzuwenden ist, in einer größeren Reibschale mit der gesättigten Persulfatlösung, und trage das Säureamid portionsweise ein. Größere Ansätze, die unter bemerkbarer Wärmentwicklung verlaufen, werden rationeller in einem starkwandigen Becherglase vorgenommen und gut durchgearbeitet und bei Temperatursteigerung gekühlt. Die Benetzbarkeit des Thioamids wird durch Zusatz geringer Mengen Alkohols befördert, es entsteht alsbald unter Verschwinden der gelben Farbe des Thiobenzamids ein steifer Brei einer weißen, etwas bräunlich oder rötlich angefärbten Kristallmasse. Man überläßt den Ansatz unter zeitweisem Umrühren mehrere Stunden lang sich selbst und kristallisiert dann nach dem Absaugen desselben aus verdünntem Alkohol um. Die bei der Abkühlung der Lösung ausfallenden Nadeln sind rötlich gefärbt und können durch Behandlung der alkoholischen Solution mit Tierkohle nicht farblos erhalten werden. Jedoch gelingt dies leicht mit geringen Mengen Zinkstaub und einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure, wodurch der rote Farbstoff genügend zerstört wird. Größere Mengen des Reduktionsmittels sind zu vermeiden, da bei der Einwirkung desselben das Thiodiazol reduziert wird, wie schon A. W. Hofmann und Gabriel nachgewiesen haben.

So gereinigt, stellt der Körper weiße Nadeln dar vom Schmelzp. 91°. Er ist ohne Zweifel identisch mit dem „Dibenzenylazosulfim“ $C_{14}H_{10}N_2S$, wie es von A. W. Hofmann und Gabriel genannt wurde, und von ihnen, wie schon ausgeführt, mit Hilfe von Jodeinwirkung auf das Thiobenzamid dargestellt wurde.[1])

0,1340 g Substanz lieferten bei 13° und 766 mm Druck 13,5 ccm N.
0,0960 g Substanz ergaben 0,2470 g CO_2 und 0,0382 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S$:	Gefunden:
C = 70,59	70,17 %
H = 4,2	4,41 „
N = 11,76	11,99 „.

Das vorliegende 3,5-Diphenyl-1,2,4-Thiodiazol wurde für nicht basisch angesehen[2]), dies ist jedoch ein Irrtum. Wenn-

[1]) Ber. 25, 1587.
[2]) A. W. Hofmann u. Gabriel, Ber. 25, 1580.

Digitized by Google

gleich die Basizität keine große ist, — es ist nach der Konstitution des Körpers eine solche auch nicht zu erwarten, — so ist dennoch ein basischer Charakter vorhanden, es dokumentiert sich derselbe in der Löslichkeit des Thiazols in konzentrierten Säuren und in der Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden.

In konzentrierter Salzsäure löst sich von der fein pulverisierten Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas, beim Verdünnen der Lösung wird unter Dissoziation die freie Base wieder abgeschieden.

Von kochender konzentrierter Salzsäure wird mehr aufgenommen und beim Abkühlen dieser Solution erscheinen feine weiße Nädelchen des Hydrochlorats, welches sehr leicht die Säure wieder abgibt.

Von konzentrierter oder halbverdünnter Schwefelsäure wird das Diazol leicht aufgenommen, ohne daß eine nachfolgende Ausscheidung eines Salzes oder der unveränderten freien Base eintritt.

In viel konzentrierter Salpetersäure findet die Aufnahme in der Hitze gleichfalls statt, indem vorher Verflüssigung der Base eintritt, bei längerem Erhitzen entweichen nitrose Dämpfe.

Das Chromat erscheint als braunrote kristallinische Fällung, wenn zu der Schwefelsäurelösung der Base konzentrierte Chromsäurelösung gegeben wird.

Ein Pikrat scheint nicht zu existieren. Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung des Diazols mit Pikrinsäurelösung tritt weder eine Vertiefung der Farbennüance, noch eine Ausscheidung eines Pikrats ein.

Doch bilden sich Doppelsalze mit Quecksilberchlorid und mit Platinchlorid.

Das erstere bildet sich, wenn die beiden kalt gesättigten Lösungen von Quecksilberchlorid und vom Diazol mit einander vermischt werden. Nach kurzer Zeit, namentlich beim Reiben mit einem Glasstab, erfolgt die Ausscheidung des Quecksilberchloriddoppelsalzes in Form schöner weißer Nadeln, die der Kristallform der freien Base sehr ähneln, jedoch die Quecksilberverbindung vorstellen, da nach wiederholtem Auswaschen mit konzentrierter Salzsäure auf Zusatz von Ätz-

Digitized by Google

kali gelbes Quecksilberoxyd zur Ausscheidung kommt. Das Doppelsalz dissoziiert mit Wasser sofort.

Das Platindoppelsalz läßt sich in salzsaurer Lösung nicht einheitlich darstellen, man erhält neben dem Doppelsalz immer eine Ausscheidung des Hydrochlorats. Letzteres läßt sich allerdings durch Digestion der Ausfällung mit Eisessig, worin es sich löst, entfernen, doch ist es ratsam, überhaupt von Anfang an in Eisessig zu arbeiten. Man sättigt diesen mit Salzsäuregas, löst dann das Thiodiazol darin auf und fügt eine genügende Menge einer konzentrierter Lösung von Platinchlorid in Eisessig hinzu. Alsbald kommt das Platindoppelsalz in Form orange gefärbter mikroskopischer Nädelchen zur Ausfällung. Unter dem Mikroskope bietet die Fällung ein vollkommen einheitliches Bild. Nach dem Absaugen und erfolgtem Auswaschen mit Eisessig muß das Salz sofort auf dem Tonteller getrocknet werden. Mit Wasser zusammen gebracht, zerfällt es sofort unter Freiwerden der Base.

0,1414 g Substanz ergaben 0,0310 g met. Platin.

Berechnet für $(C_{14}H_{10}N_2S)_2PtCl_6H_2$:	Gefunden:
Pt = 22,00	21,92 %.

Es wird sich vielleicht als lohnend erweisen, nachzuforschen, ob die Benutzbarkeit der Resultate zur Oxydation von Thiosäureamiden, auch solcher von komplizierterer Struktur, ferner diejenige von Thioharnstoffen von allgemeinerer Art ist. Ich gedenke auf das Thema baldigst zurückzukommen.

Dresden, im Dezember 1903.

Digitized by Google

Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen.

Auszug aus der Habilitationsschrift;

von

Hans Th. Bucherer.

1. Mitteilung.

Theoretisches.

Die Industrie der Teerfarbstoffe und ihrer Zwischenprodukte hatte, abgesehen von gelegentlichen Verwendungen, von den spezifischen Eigenschaften der schwefligen Säure bis vor wenigen Jahren nur in sehr beschränktem Umfange Nutzen zu ziehen gewußt, obwohl es in dieser Beziehung an vereinzelten Bemühungen nicht gefehlt hat. Zunächst mußte die ausgesprochene Neigung der schwefligen Säure und ihrer Salze, durch Aufnahme eines weiteren Atoms Sauerstoff in Schwefelsäure bezw. deren Derivate überzugehen, zu der Frage Veranlassung geben, ob nicht die reduzierenden Eigenschaften dieser Verbindungen eine technische Verwertung zuließen. Obwohl eine offenbar auf Grund dieser Erwägungen von Piria aufgefundene Reaktion in mehr als einer Hinsicht zu sehr bemerkenswerten Ergebnissen geführt hatte, scheint die Aufmerksamkeit sowohl der wissenschaftlichen wie der technischen Kreise damaliger Zeit durch andere Fragen zu sehr beansprucht worden zu sein, um den dabei ans Licht geförderten Tatsachen das Interesse entgegenzubringen, das sie verdienten. Die Anordnung, wie sie Piria[1]) seinen Versuchen gab, bestand darin, daß er Ammonsulfit auf die warme, wäßrig-alkoholische Lösung von α-Nitronaphtalin, $C_{10}H_7.NO_2$, zur Einwirkung brachte, wobei

[1]) Ann. Chem. 78, 31 ff.

Digitized by Google

er durch zeitweilige Hinzufügung von kohlensaurem Ammoniak für das Bestehenbleiben einer neutralen Reaktion Sorge trug. Erhalten wurden als Hauptprodukte einerseits „Naphthionsäure“ und andererseits „Thionaphtamsäure“. Dieses Ergebnis, durch welches die von Piria mit dem Namen Naphthionsäure belegte 1,4-Naphtylaminsulfosäure überhaupt erst bekannt wurde, war in hohem Grade überraschend, weil der gleichzeitige Verlauf zweier Prozesse, einer Reduktion und daneben die Einführung einer Sulfogruppe in den Naphtalinkern vermittelst eines Schwefligsäure-Derivates und dazu noch in (alkoholisch-)wäßriger Lösung statt durch die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, bei dem damaligen Stande der Kenntnisse völlig unerwartet war. Erst viele Jahre nachher gelangte in dem D. P. Nr. 92082 bezw. in der ihm entsprechenden Anmeldung die Tatsache zum Ausdruck, daß eine Abänderung der Bedingungen, z. B. der Ersatz des alkoholisch-wäßrigen Ammonsulfits durch wäßrige Bisulfitlösungen, z. B. Natriumbisulfit, auch von einem abweichenden Verlauf der Reaktion begleitet ist, indem an Stelle des Gemisches von Naphthionsäure und Thionaphtamsäure, event. auch α-Naphtylamin, vorwiegend eine als α-Naphtylamin-2,4-Disulfosäure angesehene, leicht lösliche Verbindung entsteht. Eine in dem eben angeführten Patente nur beiläufig gemachte Bemerkung über die durch gewisse Umstände bedingte Entstehung eines Nebenproduktes, nämlich der 1,4-Naphtolsulfosäure, $OH.C_{10}H_6.SO_3H$, ist von besonderem Interesse, wenn auch der Sachverhalt nicht richtig erkannt wurde. Außer dem α-Nitronaphtalin ist auch eine Disulfosäure desselben und zwar die 1,6,8-Nitronaphtalindisulfosäure bezüglich ihres Verhaltens gegen wäßrige Sulfitlösungen in den Kreis der Untersuchung gezogen worden und zwar entsteht aus derselben dabei nach wohl kaum zutreffenden Angaben des D. P. Nr. 76438 (Fischesser & Co.) die 1,3,6,8-Naphtylamintrisulfosäure.

Ein weiteres Patent[1]) der Firma Fischesser & Co hat die Einwirkung wäßriger Sulfitlösungen auf die beiden technisch am leichtesten zugänglichen Dinitronaphtaline, das 1,5- und das 1,8-Dinitronaphtalin, zum Gegenstand, aus denen nach An-

[1]) D. P. Nr. 79577.

Digitized by Google

gaben des Patentes die 1,5-Naphtylendiamindisulfosäure und die 1,8-Naphtylendiamintrisulfosäure, deren Konstitution jedoch noch unbekannt ist, hervorgehen sollen. Die Ausbeuten an einheitlichen Produkten lassen ebenso wie auch bei dem Verfahren des Höchster Patentes außerordentlich viel zu wünschen übrig. Die Reaktion verläuft anscheinend durchaus nicht glatt. Dies gilt insbesondere auch für den Fall des 1,8-Dinitronaphtalins. Doch führte gerade hier die etwas eingehendere Beschäftigung mit den Reaktionsprodukten zu einer in ihren Folgen wichtigen Beobachtung. Obwohl an sich unscheinbar, gab sie den Anstoß zu einer Reihe von Versuchen und wurde der Ausgangspunkt für die Auffindung mehrerer wissenschaftlich wie technisch interessanter Tatsachen.

I. Einwirkung von Bisulfiten auf aromatische Amidoverbindungen.

Bei der Untersuchung der angesäuerten und, durch Aufkochen, von schwefliger Säure befreiten Reaktionsflüssigkeit, die nach der Einwirkung von Bisulfit auf 1,8-Dinitronaphtalin gemäß dem Fischesserschen Patente erhalten worden war, ergaben sich Anzeichen dafür, daß der im Produkt enthaltene Schwefel nicht ausschließlich in der wenig reaktionsfähigen Form einer Sulfogruppe vorhanden sein könne; es erschien daher nicht ohne Interesse festzustellen, ob schwefligsaure Salze noch zu anderen als den bisher bekannten reduzierenden und sulfurierenden Wirkungen befähigt sind, etwa zur Bildung solcher Komplexe, in denen der Schwefel in einer lockeren Bindung mit dem organischen Radikal auftritt. Es lag nahe, bei der experimentellen Prüfung dieser Frage sich durch Auswahl einer möglichst einfachen und genau charakterisierten Substanz die Erkenntnis etwaiger chemischer Veränderungen zu erleichtern. So wurde der erste Versuch mit der bereits oben erwähnten Naphthionsäure (1,4-Naphtylaminsulfosäure) angestellt. Derselbe ließ keinen Zweifel darüber, daß die Vermutung bezüglich der über das bisher angenommene Maß hinausreichenden Reaktionsfähigkeit der schwefligsauren Salze nicht unberechtigt war. Nachdem nämlich das Naphthionat (Na-Salz der Naphthionsäure) mit einem großen Überschuß von Bisulfitlösung einige Stunden am Rückflußkühler

Digitized by Google

gekocht und alsdann behufs Entfernung des überschüssigen, bei der Farbstoffbildung störenden Bisulfits mit Salzsäure versetzt worden war, gab sich eine wesentliche Änderung des Ausgangsmaterials schon dadurch zu erkennen, daß in der angesäuerten Flüssigkeit keine Ausscheidung der bekanntlich sehr schwer löslichen Naphthionsäure — 1 Teil derselben löst sich in ca. 4000 Teilen kalten Wassers — stattfand, sondern alles in Lösung blieb. Einen weiteren Anhalt über die durch das Kochen mit Bisulfit bewirkte Änderung gewährte die in bekannter Weise vorgenommene Farbstoffbildung mittels p-Nitrodiazobenzol, welche die Gewißheit brachte, daß an Stelle der angewandten 1,4-Naphtylaminsulfosäure die entsprechende 1,4-Naphtolsulfosäure entstanden war. An sich stellt ja diese Tatsache, die Abspaltung von Ammoniak unter gleichzeitigem Ersatz von Amid durch Hydroxyl keine durchaus neue Beobachtung vor, ganz abgesehen von der oben erwähnten, in dem Höchster Patent enthaltenen Bemerkung über diesen Punkt. Denn es war schon vorher wohlbekannt, daß unter gewissen Umständen die Überführung einer Naphtylaminsulfosäure in die entsprechende Naphtolsulfosäure unter Abspaltung von Ammoniak bewirkt werden könne; und auch in der Technik war von dieser Möglichkeit, wenn auch in beschränktem Umfange, schon lange Gebrauch gemacht worden. Aber gerade gegenüber der Naphthionsäure hatte dieses Verfahren, welches im allgemeinen in der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren bei Temperaturen über 100° besteht und, besonders soweit es sich um Mono-amidoverbindungen handelt, überhaupt nicht durch besonders glatten und leichten Verlauf ausgezeichnet ist, vollkommen versagt. Um so auffälliger mußte es daher erscheinen, daß eine im Vergleich zu den Mineralsäuren als schwach zu bezeichnende Säure sich zu Wirkungen befähigt erwies, die jenen versagt geblieben sind. Vor allem aber geht in theoretischer Beziehung aus dieser Tatsache hervor, wie verfehlt es gewesen wäre, aus dem Umstande, daß aus der Naphthionsäure unter der Einwirkung von z. B. Schwefelsäure selbst bei höherer Temperatur die Amidogruppe nicht abgespalten wird, auf eine ganz besondere, absolute Festigkeit der Kohlenstoff-Stickstoffbindung schließen zu wollen, da die Leichtigkeit, mit der diese Bindung schon bei Wasserbad-

Digitized by Google

temperatur, wie sich in der Folge herausstellte, gelöst werden kann, das gerade Gegenteil vor Augen führt. Allerdings ist der Weg, auf dem die Wirkung schwefligsaurer Salze zu Stande kommt, ein ganz außergewöhnlicher, der ein Analogon in der Wirkungsweise der verdünnten Mineralsäuren bezw. ihrer sauren Salze nicht findet. Der Erkenntnis desselben gelang es erst näherzukommen, nachdem eine quantitative Bestimmung der Ausbeute ersehen ließ, daß nur etwa 15 % der Naphthionsäure sich in 1,4-Naphtolsulfosäure umgewandelt hatten, während die verbleibenden 85 % des Ausgangsmaterials anscheinend gleichsam verschwunden, d. h. durch die übliche Titration mit einer Diazolösung nicht mehr zu ermitteln waren.

Es lag somit auf der Hand, daß unter der Einwirkung von Bisulfit der bei weitem größte Teil der Naphthionsäure in eine kombinationsunfähige Substanz übergegangen war. Welcher Art dieselbe war, darüber konnte jedoch nicht einmal eine Vermutung aufgestellt werden. Eine Aufklärung des Sachverhalts wurde ermöglicht durch die Erfahrungen, die bei der Behandlung des angesäuerten und von schwefliger Säure befreiten Reaktionsgemisches mit Alkali gemacht wurden. Zunächst wurde dadurch, was ja auch im Hinblick auf die aufgefundene Naphtolsulfosäure zu erwarten stand, eine reichliche Entwicklung von Ammoniak veranlaßt. Nachdem dieses durch Erwärmen vertrieben worden war, sollte der bei der Kombination mit Diazolösung störende Überschuß an Alkali durch Zusatz von Säure wieder abgestumpft werden. Dabei wurde nun zufällig die unerwartete Beobachtung gemacht, daß die so erhaltene Lösung, obwohl vorher durch längeres Kochen derselben bei mineralsaurer Reaktion (Congo-Papier!) die schweflige Säure vollkommen bis auf den letzten Rest ausgetrieben worden war, nunmehr nach dem Behandeln mit Alkali wieder sehr reichliche Mengen der letzteren aufwies, die sich sowohl durch den Geruch, als auch bei der Kombination mit Diazolösung, durch die bekannten störenden Nebenreaktionen zu erkennen gab. Nachdem durch eine quantitative Bestimmung nachgewiesen werden konnte, daß die vorher an kombinationsfähiger Substanz fehlenden 85 % sich nunmehr bis auf einen geringen Rest gleichfalls in Form von 1,4-

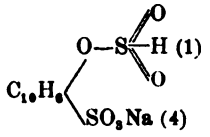
Digitized by Google

Naphtolsulfosäure vorfanden, konnte es keinem Zweifel mehr unterliegen, daß man es vorher mit einem Zwischenprodukte zu tun hatte, welches den Übergang der Naphtylamin- in die Naphtolsulfosäure zu vermitteln im Stande ist. Auf Grund der durch zahlreiche Erfahrungen bestätigten Regel, daß bei den Phenolen, Naphtolen usw. der Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs durch einen Säurerest — z. B. $C_6H_5.OH$ und $C_6H_5.O.SO_3H$; $C_{10}H_7.OH$ und $C_{10}H_7.O.CO.CH_3$ — den Verlust der Kombinationsfähigkeit zur Folge hat, erscheint es erlaubt, anzunehmen, daß ein analog konstituierter Körper auch in dem Einwirkungsprodukt des Bisulfits auf Naphthionsäure vorliegt. Durch später noch zu erörternde Tatsachen konnten weitere Gründe für die Auffassung dieses Zwischenproduktes als eines Schwefligsäure-Esters der 1,4-Naphtolsulfosäure erbracht werden. Aliphatische Ester anorganischer Säuren sind seit vielen Jahren bekannt; einzelne von ihnen spielen sogar eine hervorragende Rolle in der Technik, so z. B. die Äther-Schwefelsäuren in der Äther-Fabrikation, die Salpetersäureester vor allem in der Sprengstoffindustrie. Viel weniger erforscht sind jedoch die aromatischen Ester anorganischer Säuren. Zwar sind durch die Arbeiten Baumanns die sog. Phenol-Schwefelsäuren bekannt geworden; es sind ferner die Phosphorsäure- und Phosphorigsäure-Ester gerade in letzter Zeit einer ziemlich eingehenden Untersuchung unterzogen worden, und es haben insbesondere die Borsäure-Ester für die Darstellung einer besonderen Gruppe von organischen Farbstoffen Bedeutung erlangt. Bei den Versuchen über die Konstitution der schwefligen Säure haben die aliphatischen Ester derselben eine Zeitlang eine nicht unwesentliche Rolle gespielt. Auch wurde durch ein von E. Szarvasy[1]) aufgefundenes Verfahren dem bereits für die Darstellung von Dialkylestern der symmetrischen schwefligen Säure von der allgemeinen Formel RO.SO.OR bekannten ein neues für die Gewinnung von asymmetrischen Monoalkyl-Estern hinzugefügt. Der Anwendbarkeit desselben sind jedoch außerordentlich enge Grenzen gezogen. Denn wie Liebknecht und Rosenheim[2])

[1]) Ber. 30, 1837 f.
[2]) Ber. 31, 405 ff.

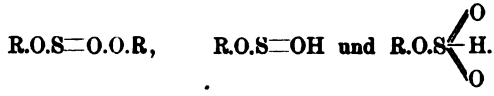
Digitized by Google

in einer Abhandlung über alkylschwefligsaure Salze zeigten, versagte die für die Darstellung des Methyl- und Äthyl-Derivates brauchbare Methode schon beim Propylalkohol und führte bei ihrer Ausdehnung auf den Amylalkohol und das Phenol zu denselben verneinenden Ergebnissen. Um so gewagter mag es daher erscheinen, besonders in Anbetracht der außerordentlich großen Unbeständigkeit schon der methyl- und äthylschwefligsauren Salze gegen Wasser, in dem Einwirkungsprodukt wäßriger Bisulfit-Lösungen auf Naphthionsäure einen den alkylschwefligsauren Salzen analog konstituierten Körper, also eine Verbindung etwa von der Formel



erblicken zu wollen.

Nimmt man wegen der verhältnismäßig leichten Spaltbarkeit durch Alkalien und noch einiger anderer, später zu erwähnenden Tatsachen zunächst als ziemlich sicher an, daß man es bei dem fraglichen Zwischenprodukte mit einem wirklichen Ester der Schwefligen Säure zu tun hat, d. h. mit einem solchen Derivat der hier die Rolle des Alkyls spielenden 1,4-Naphtolsulfosäure, in welchem die Verbindung zwischen Kohlenstoff und Schwefel, im Gegensatz zu den Sulfosäuren, erst durch die Vermittelung eines extraradikalen Sauerstoffatoms zustande kommt, so sind, wenn man das Radikal der 1,4-Naphtolsulfosäure, $SO_3Na—C_{10}H_6—$, mit R bezeichnet, bezüglich der Konstitution vornehmlich 3 Formeln in Betracht zu ziehen:



Die erste dieser Formeln besitzt wenig Wahrscheinlichkeit und ebenso auch die zweite, deshalb weil ein Übergang vom 6-wertigen in den 4-wertigen Schwefel unter den eingehaltenen Bedingungen kaum anzunehmen ist. Gegen die erste Formel, in der 2 Mol. Naphtolsulfosäure an 1 Mol. Schweflige Säure gebunden erscheinen, spricht auch das Ergebnis einer aller-

Digitized by Google

dings nicht mit dem sehr leicht löslichen 1,4-Naphtolsulfosäurederivat, sondern mit einem nach analogem Verfahren erhaltenen Ester ausgeführten Schwefelbestimmung (s. S. 59), die deutlich erkennen läßt, daß das molekulare Verhältnis von Schwefliger Säure zur aromatischen Hydroxylverbindung, wenigstens in jenem Falle, 1 : 1 ist.

Bei der Untersuchung der Frage, ob das eben geschilderte eigentümliche Verhalten wäßriger Bisulfitlösungen auf die Naphthionsäure beschränkt ist, oder ob es sich um eine Reaktion von allgemeinerer Gültigkeit handelt, zeigte es sich, daß, wenn auch nicht ohne alle Ausnahmen, so doch die meisten der Naphtylaminderivate, sowohl der α- wie der β-Reihe, ein ganz analoges Verhalten aufweisen wie die Naphthionsäure, daß sie also befähigt sind, bei der Behandlung mit wäßrigen Bisulfitlösungen neben untergeordneten Mengen der entsprechenden Naphtolderivate neue, kombinationsunfähige Substanzen zu liefern, die aus den früher erörterten Gründen als Naphtolsulfosäure-Schwefligsäureester anzusehen sind. Ein besonderes Interesse bot nach diesen Ergebnissen die experimentelle Behandlung der Frage, wie sich solche Abkömmlinge der beiden Naphtylamine gegen Bisulfite verhalten würden, die außer der einen Amidogruppe noch eine Hydroxyl- oder noch eine zweite Amidogruppe enthalten, also die Amidonaphtole,

$$C_{10}H_6 \cdot \begin{cases} NH_2 \\ OH \end{cases},$$

und die Naphtylendiamine,

$$C_{10}H_6 \cdot \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases},$$

bezw. ihre Sulfosäuren.

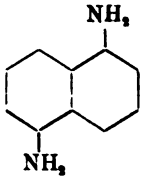
Bezüglich der Amidonaphtole und ihrer Sulfosäuren ergaben nun die Untersuchungen, daß ein Teil in normaler Weise reagiert und demgemäß Schwefligsäureester der allgemeinen Formel $OH.C_{10}H_6.O.SO_2H$ liefert, daß ein anderer Teil dagegen einer anderen Reaktion folgt, die zu schildern einem späteren Abschnitt vorbehalten bleiben möge. Nicht weniger bemerkenswert waren die Ergebnisse, welche die Prü-

Digitized by Google

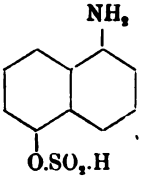
fung der Verhältnisse bei den Naphtylendiaminen zu Tage förderte.

Man konnte, im Hinblick auf die beiden Amidogruppen, bei ihnen hauptsächlich zwei Möglichkeiten ins Auge fassen: entweder die Einwirkung der Bisulfite erstreckt sich gleichmäßig auf beide Amidogruppen, und es entstehen Körper von der allgemeinen Formel $H.SO_2.O.C_{10}H_6.O.SO_2.H$, oder aber die Reaktion bleibt bei einer der Amidogruppen stehen und gibt zur Bildung von Amidonaphtol-Schwefelsäureestern der allgemeinen Formel $NH_2.C_{10}H_6.O.SO_2H$ Veranlassung. Die Versuche haben nun in dem Sinne entschieden, daß im allgemeinen der an zweiter Stelle erwähnte Fall eintritt, wobei jedoch zu bemerken ist, daß nur ausnahmsweise die Reaktion ganz einheitlich in dieser Richtung verläuft, während sich in den meisten Fällen eine Nebenreaktion bemerkbar macht, die die Entstehung untergeordneter Mengen der schon oben erwähnten Dioxynaphtalin-Schwefligsäureester zur Folge hat. Ihr Auftreten ist wohl darauf zurückzuführen, daß die zunächst entstehenden Schwefligsäureester der Amidonaphtole, $NH_2.C_{10}H_6.O.SO_2.H$, eine hydrolytische Spaltung in Schweflige Säure und freie Amidonaphtole erleiden, wodurch die letzteren, wie oben allgemein für die Amidonaphtole angegeben, der Einwirkung der Bisulfite von neuem zugänglich werden und die entsprechenden Dioxynaphtalin-Schwefligsäureester liefern. Ein Beispiel möge den Tatsachen zur Erläuterung dienen. Als solches sei das 1,5-Naphtylendiamin (I) gewählt. Behandelt man dasselbe mit Bisulfit, so entsteht der Schwefligsäureester des 1,5-Amidonaphtols (II). Derselbe erleidet in einem geringen Betrage eine hydrolytische Spaltung. Die dadurch frei gewordenen Anteile des 1,5-Amidonaphtols (III) unterliegen nun sofort den weiteren Angriffen des Bisulfits und liefern 1,5-Dioxynaphtalin-Schwefligsäureester (IV). Da nun dieser, ebensowenig wie der in weit überwiegendem Maße vorhandene 1,5-Amidonaphtol-Schwefligsäureester, unter den obwaltenden Bedingungen vollkommen beständig ist, so setzt sich das Reaktionsprodukt aus den folgenden vier Körpern zusammen: 1. dem 1,5-Amidonaphtol-Schwefligsäureester (II), 2. dem 1,5-Amidonaphtol (III), 3. dem 1,5-Dioxynaphtalin-Schwefligsäureester (IV) und 4. dem 1,5-Dioxynaphtalin (V).

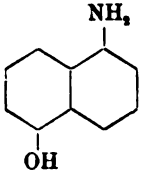
Digitized by Google



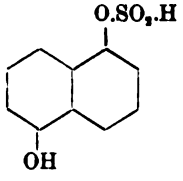
I.



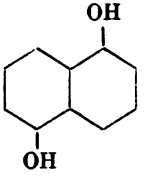
II.



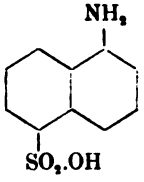
III.



IV.



V.



VI.

Auf welche inneren Ursachen es zurückzuführen ist, daß nur die freien Amidonaphtole mit Bisulfiten in der angegebenen Weise zu reagieren vermögen, während sie in Form ihrer Ester, sofern natürlich nicht eine nachträgliche Spaltung eintritt, Bisulfiten gegenüber reaktionsunfähig sind, bedarf noch der Aufklärung. Das Verhalten der Amidonaphtol-Schwefligsäureester erscheint um so auffälliger, wenn man die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der isomeren Naphtylaminsulfosäuren, in unserem Fall, um bei dem gewählten Beispiel zu bleiben, der 1,5-Naphtylaminsulfosäure (VI) in Betracht zieht, welch letztere sich der Naphthionsäure anschließend mit Leichtigkeit den Übergang in den [1,5-Naphtolsulfosäure-Schwefligsäureester, $HO_3S.C_{10}H_6.O.SO_2.H$, unter Abspaltung der Amidogruppe, zu bewerkstelligen im Stande ist.] Mit großer Deutlichkeit läßt sich schon hieraus der ganz wesentliche Einfluß erkennen, den substituierende Gruppen auf den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung schwefligsaurer Salze auszuüben befähigt sind. Inwiefern insbesondere die Stellung der Sulfogruppen für den Verlauf der Sulfitreaktionen von maßgebender Bedeutung ist, wird in einem der nachfolgenden Abschnitte noch ausführlicher erörtert werden. Etwas abweichend, aber im wesentlichen analog dem 1,5-Naphtylendiamin, verhält sich das 1,8-Naphtylendiamin, welches, mit Bisulfit behandelt, demnach den 1,8-Amidonaphtol-Schwefligsäureester liefert. Da dieser aber, im Gegensatz zum iso-

Digitized by Google

meren 1,5-Amidonaphtolester, einer hydrolytischen Spaltung, wenigstens in merklichem Maße, nicht unterworfen ist, eine Erscheinung, die den besonderen, festigenden Wirkungen der peri-Stellung zugeschrieben werden darf, so gelangt die Reaktion an diesem Punkte, nach der Umwandlung des sämtlichen Diamins, zu einem Stillstand, wodurch der einheitliche Verlauf des Esterifizierungsprozesses bedingt ist. Infolge dieses Umstandes wurde die Reindarstellung eines solchen Schwefligsäureesters, deren Gewinnung in einer, für die Analyse geeigneten Form wegen ihrer außerordentlichen Löslichkeit in Wasser im allgemeinen nicht ohne Schwierigkeit zu bewerkstelligen ist, wesentlich erleichtert. Eine Schwefelbestimmung[1]), die vor allem Interesse bot, lieferte ein Ergebnis, durch welches die Vermutungen über die Konstitution dieser eigenartigen Körperklasse, vor allem über das molekulare Verhältnis von Schwefliger Säure zur Hydroxylverbindung (s. S. 56) eine neue Stütze erhielten. Für $NH_2.C_{10}H_6.O.SO_2H$ berechnet sich S: 14,35 %, gefunden: 14,1 %.

II. Darstellung von Schwefligsäureestern aus Hydroxylverbindungen.

Waren die aus den Amidoverbindungen unter der Einwirkung von Bisulfiten entstehenden und selbst in heißem Wasser auffallend beständigen Verbindungen tatsächlich Ester der Schwefligen Säure, etwa von der allgemeinen Formel $R.O.SO_2.H$, also ohne Stickstoffgehalt, so durfte erwartet werden, daß man in Verwirklichung der allgemeinen Gleichung:

$$R.OH + 2NaSO_3H \longrightarrow R.O.SO_2.H + Na_2SO_3 + H_2O$$

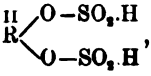
zu identischen Produkten gelangt, wenn man, statt von den Amido-, unmittelbar von den entsprechenden Hydroxylverbindungen ausgehend, diese der Behandlung mit Bisulfiten unterwirft. Die experimentelle Prüfung dieser Vermutung an einer Reihe von Beispielen, als deren erstes die 1,4-Naphtolsulfosäure den schon aus den frühesten Versuchen mit Naphthionsäure bekannten 1,4-Naphtolsulfosäure-Schwefligsäureester lieferte, brachte alsbald auch die Bestätigung ihrer Richtigkeit.

[1]) Ausgeführt von Herrn Dr. Fink.

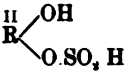
Digitized by Google

Während nun die oben aufgestellte allgemeine Gleichung bei ihrer Anwendung auf einfache Naphtole zu erläuternden Bemerkungen zunächst keinen Anlaß bietet, verhält es sich in dieser Beziehung etwas anders, sobald Dioxynaphtaline und Amidonaphtole in Frage kommen.

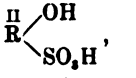
Was die Dioxynaphtaline anbelangt, so macht sich bei der Einwirkung von Bisulfiten auch hier eine Erscheinung bemerkbar, auf die schon früher hingewiesen wurde: ein Widerstreben gegen die Bildung von sekundären Estern der allgemeinen Formel



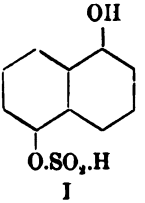
wodurch ja auch die Reaktionsunfähigkeit der Amidonaphtol-Schwefligsäureester gegenüber Bisulfiten, die andernfalls zu Verbindungen eben dieses Typus führen müßte, eine allerdings nur äußerliche Erklärung findet. Die Dioxynaphtaline gehen also in die primären Schwefligsäureester



über; diese letzteren besitzen demnach noch eine freie Hydroxylgruppe, und aus diesem Grunde eine, wenn auch auffallender Weise erheblich abgeschwächte, Kombinationsfähigkeit gegenüber Diazoverbindungen, wodurch sie sich einerseits von den kombinationsunfähigen Estern der einwertigen Hydroxylverbindungen, $\overset{1}{R}O.SO_2.H$, unterscheiden, andererseits aber auch von ihren Isomeren, den Naphtolsulfosäuren

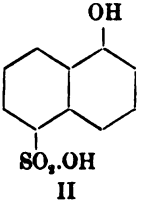


die im allgemeinen bekanntlich ein normales Kombinationsvermögen aufweisen:



I

I kombiniert schwer

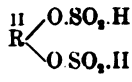


II

II kombiniert leicht.

Digitized by Google

Bezüglich der Einwirkung schwefligsaurer Salze auf Amidonaphtole wurde schon bei einer früheren Gelegenheit mitgeteilt, daß dieselbe zwar in der Regel den Ersatz der Amido- durch die Schwefligsäureestergruppe zur Folge hat (NH_2 durch $O.SO_2.H$), daß aber in einzelnen Fällen auch ein abweichender Reaktionsverlauf festgestellt werden konnte. Nach den inzwischen mitgeteilten Erfahrungen über die Einwirkung von Bisulfiten auf Hydroxylgruppen wird dies weniger auffallend erscheinen. Erwägt man die verschiedenen Möglichkeiten, die bei der Behandlung eines Amidonaphtols mit Bisulfit hauptsächlich in Betracht kommen, so besteht die erste in einer Einwirkung auf die Amidogruppe, d. h. in einer Abspaltung von Ammoniak unter gleichzeitiger Esterbildung, die zweite in einer Einwirkung auf die Hydroxylgruppe, die dritte endlich in einer Einwirkung auf beide, die Amido- und Hydroxylgruppe, gleichzeitig. Da aber durch das Eintreten des letzteren Falles die Entstehung eines sekundären Esters

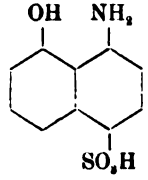


bedingt wäre, so scheidet nach dem bereits oben Gesagten diese Möglichkeit wieder aus, und es beschränkt sich die Wahl auf die beiden erst erwähnten Fälle.

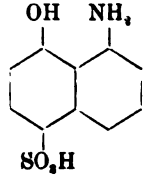
Während nun beim 1,5-Amidonaphtol z. B. der tatsächliche Verlauf sich im Sinne der erstgenannten Möglichkeit gestaltet, liegt bei Verwendung des isomeren 1,8-Amidonaphtols die Sache gerade umgekehrt, indem aus der Wechselwirkung zwischen 1,8-Amidonaphtol und Bisulfit als Hauptprodukt der 1,8-Amidonaphtol-Schwefligsäureester hervorgeht und der Schwefligsäureester des 1,8-Dioxynaphtalins nur in ganz untergeordneter Menge auftritt. Am meisten überraschten, was die Einwirkung von Bisulfiten anbelangt, die Verhältnisse bei den zwei isomeren α-Sulfosäuren des 1,8-Amidonaphtols, der 1,8,4- und der 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure (I) und (II). Obgleich, wie man sieht, diese beiden Sulfosäuren bezüglich ihrer Konstitution die weitgehendste Ähnlichkeit aufweisen, unterscheiden sie sich in ihrem Verhalten gegen Bisulfit in sehr charakteristischer Weise: Die 1,8,4-Säure (I) schließt sich dem 1,5-Amidonaphtol an, spaltet

Digitized by Google

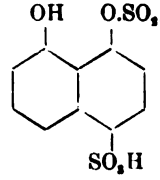
mit Leichtigkeit Ammoniak ab und liefert unter gleichzeitiger Veresterung einen Schwefligsäureester der 1,8,4 (= 5) Dioxynaphtalinsulfosäure (III); die 1,8,5-Säure (II) dagegen folgt in ihrem Verhalten ihrer Muttersubstanz, dem 1,8-Amidonaphtol (VI), und bildet, abgesehen von einer geringfügigen, mit Abspaltung von Ammoniak verbundenen Nebenreaktion, in ganz überwiegender Menge den 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure-Schwefligsäureester (IV), aus dem, durch Behandeln mit Alkali, sie leicht regeneriert werden kann. Da die erwähnten beiden Amidonaphtolsulfosäuren bezüglich ihres Verhaltens in verdünnten Alkalischmelzen einen wesentlichen Unterschied nicht aufweisen, insofern als sie unter solchen Umständen beide



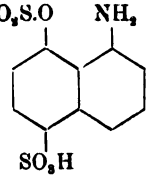
I.



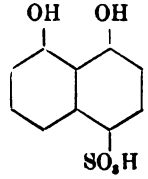
II.



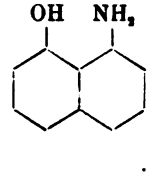
III.



IV.



V.



VI.

die nämliche 1,8,4 (= 5) Dioxynaphtalinsulfosäure (V) liefern, so ergibt sich aus den angeführten Tatsachen der eigentümliche, bestimmende Einfluß, den die Stellung der Sulfogruppen gerade bei den Sulfitreaktionen auszuüben imstande ist. In diesem Punkte unterscheidet sich die Einwirkung der Bisulfite auf Naphtylamine von der der Nitrite, die gleichfalls schon lange zur Überführung von Amido- in Hydroxylgruppen technisch vielfach benutzt worden ist, wobei, wie bekannt, als Zwischenkörper die Diazoverbindungen eine Rolle spielen. Eine wesentliche Beschränkung und Beeinflussung durch die Stellung der Sulfogruppen ist dabei nicht in die Erscheinung getreten, wenigstens bei weitem nicht in dem Maße, wie dies

Digitized by Google

später bei der Einwirkung von Sulfiten auf Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren gezeigt werden soll.

Die auffälligste Veränderung, welche die der Einwirkung der Bisulfite unterworfenen Verbindungen nach ihrer Überführung in die entsprechenden Schwefligsäureester aufweisen, ist ihre Leichtlöslichkeit in Wasser, die nicht nur bei Anwendung von Sulfosäuren zu bemerken ist, wo sie weniger auffallend wäre, sondern auch in den Fällen, in denen es sich um nicht sulfurierte Naphtylamin- und Naphtolderivate als Ausgangsprodukte handelt. Dabei läßt sich in mehr als einem Falle die interessante Beobachtung machen, daß die Esterifizierung mittels der Bisulfite in ihrer Wirkung auf die Wasserlöslichkeit der entstehenden Produkte der Sulfurierung bei weitem überlegen ist. Während z. B. der 1,8-Amidonaphtol-Schwefligsäureester, $NH_2.C_{10}H_6.O.SO_2.H$, als eine in Wasser leicht lösliche Substanz bezeichnet werden kann, ist die 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure, ebenso wie die isomere 1,8,4-Säure, durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser bekannt; in den Schwefligsäureester übergeführt (s. o. Formel IV), wird aber auch sie so außerordentlich leicht löslich in Wasser, daß eine Gewinnung dieses 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure-Schwefligsäureesters in fester Form bisher nur durch Eindampfen bewirkt werden konnte. Die verhältnismäßige Beständigkeit, deren sich diese Schwefligsäureester in wäßriger Lösung und gegenüber verdünnten Säuren, selbst beim Erhitzen, erfreuen, steht im Gegensatz zu der großen Zersetzlichkeit der methyl- und äthylschwefligsauren Salze, $CH_3.O.SO_2.Me$ und $C_2H_5.O.SO_2.Me$, und der Baumannschen Phenolschwefelsäuren der allgemeinen Formel $R.O.SO_3H$, welch letztere aber wiederum gegen Alkalien ziemlich beständig sind, während die in Rede stehenden Schwefligsäureester aromatischer Alkohole gegenüber diesen Reagentien eine außerordentliche Empfindlichkeit zu erkennen geben, infolge deren sie bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine weitgehende Zersetzung erleiden. Schon durch gelindes Erwärmen läßt sich dieselbe vervollständigen. Eine ähnliche spaltende Wirkung, unter Entwicklung von Schwefliger Säure, übt beim Erhitzen konzentrierte Schwefelsäure aus. Auffallend ist auch die Empfindlichkeit der meisten Schwefligsäureester beim Eindampfen, welches in der Mehrzahl der

Digitized by Google

Fälle nur unter weitgehender Zersetzung und Abspaltung von Schwefliger Säure bewirkt werden kann. Eine Ausnahme hiervon machen bis zu einem gewissen Grade die Ester der 1,8-Amidonaphtole, denen auch in dieser Beziehung eine besondere Beständigkeit zuzukommen scheint. Betreffs ihres Verhaltens gegen Diazoverbindungen wurde schon bei einer früheren Gelegenheit erwähnt, daß nur die aus Dioxynaphtalinen, Amidonaphtolen und Naphtylendiaminen, ihren Sulfosäuren usw. entstehenden Ester, die neben der Gruppe $O.SO_2.H$ noch eine freie Hydroxyl- oder Amidogruppe enthalten, mit Diazokörpern unter Bildung von Farbstoffen reagieren, während die einer freien auxochromen Gruppe entbehrenden Schwefligsäureester, wie sie aus einwertigen Amido- oder Hydroxylverbindungen hervorgehen, in Übereinstimmung mit der Erfahrung und den geltenden Anschauungen der Kombinationsfähigkeit entbehren. Der Umstand, daß den Amidonaphtol-Schwefligsäureestern als eine besondere Eigenschaft die Diazotierbarkeit und den dabei entstehenden Diazonaphtol-Schwefligsäureestern, $HO.N_2.\overset{II}{R}.O.SO_2H$, die Fähigkeit der Farbstoffbildung zukommt, erscheint nicht besonders überraschend, konnte jedoch in vielen Fällen als Mittel zur Erkenntnis des Reaktionsverlaufs bei der Einwirkung von Bisulfit auf Amidonaphtole und Naphtylendiamine mit Erfolg benutzt werden. Als bemerkenswert verdient vielleicht angeführt zu werden, daß die bei der Einwirkung von Nitrit auf den 1,8-Amidonaphtol-Schwefligsäureester und dessen Derivate entstehenden Diazoverbindungen, also z. B. die von der Konstitution

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}N.OH\\O.SO_2.H\end{cases}$$

oder die entsprechenden Sulfosäuren, eine durchaus normale Beständigkeit aufweisen, was in Anbetracht der bekannten Empfindlichkeit der Diazoverbindungen gegen Schweflige Säure und ihre Salze, sowie anderseits der engen Beziehungen zwischen peri-ständigen Gruppen doppelt auffällig erscheint, jedenfalls nicht als etwas Selbstverständliches zu erwarten war.

Als eine der allerwichtigsten Eigentümlichkeiten der Schwefligsäureester, deren Kenntnis in wissenschaftlicher wie

Digitized by Google

in technischer Beziehung gleiches Interesse bietet, sei ihr Verhalten gegenüber der Einwirkung von Ammoniak erwähnt, welches hierbei nicht lediglich als Alkali mit spaltender Wirkung zur Geltung gelangt, sondern in durchaus abweichende Bahnen die Reaktion zu lenken im Stande ist.

III. Überführung von Hydroxyl- in Amidoverbindungen.

Die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Schwefligsäureestern und Ammoniak hat nämlich zu der Erkenntnis der wichtigen Tatsache geführt, daß dieselbe umkehrbar ist, daß also mit anderen Worten nicht nur Amidoverbindungen durch Sulfite in Schwefligsäureester, unter Abspaltung von Ammoniak, sondern auch andrerseits die Schwefligsäureester, unter Addition von Ammoniak, in Amidoverbindungen übergeführt werden können, gemäß der Gleichung:

$$R.O.SO_2.H + 3NH_3 = R.NH_2 + (NH_4)_2SO_3.$$

Da nun aber, wie gleichfalls schon gezeigt wurde, die Schwefligsäureester sowohl aus Amidoverbindungen als auch aus den entsprechenden Hydroxylverbindungen mittels der Bisulfite erhalten werden können, gemäß der Gleichung:

$$R.OH + 2NaSO_3H = R.O.SO_2.H + Na_2SO_3 + H_2O,$$

so ergibt sich aus alledem, daß die Schwefligsäureester eine wichtige Rolle als Zwischenprodukte zu spielen vermögen, durch welche der Übergang einerseits der Amido- in die Hydroxylverbindungen, andrerseits aber auch der Hydroxyl- in die Amidoverbindungen vermittelt wird, Beziehungen, die durch das allgemeine Schema:

$$\text{Amido-Verbd.} \underset{+\text{ b) Ammoniak}}{\overset{+\text{ a) Bisulfit}}{\rightleftharpoons}} \text{Ester} \underset{+\text{ a) Bisulfit}}{\overset{+\text{ b) Alkali}}{\rightleftharpoons}} \text{Hydroxyl-Verbd.}$$

zur Darstellung gebracht werden können.

Auf Naphthionsäure bezw. die ihr entsprechende 1,4-Naphtolsulfosäure angewandt, führt dieses Schema beispielsweise zu den nachstehenden Folgerungen:

1. Naphthionsäure bildet
   a) bei der Behandlung mit Bisulfit einen Schwefligsäureester, $NaO_3S.C_{10}H_6.O.SO_2.H$, der

Digitized by Google

b) unter der Einwirkung von Alkali (Natronlauge oder Kalk und dergl.) eine Spaltung in 1,4-Naphtolsulfosäure und Sulfit erfährt.

2. 1,4-Naphtolsulfosäure geht
   a) beim Erwärmen mit Bisulfit in einen Schwefligsäureester, $NaO_3S.C_{10}H_6.O.SO_2.H$ über, der
   b) durch Erhitzen mit Ammoniak, unter Abspaltung von Schwefliger Säure, Naphthionsäure liefert.

Hiermit sind also zwei innerhalb weiter Grenzen anwendbare, allgemeine Methoden an die Hand gegeben, die auf der überraschenden Reaktionsfähigkeit aromatischer Amido- und Hydroxylverbindungen gegenüber (a) Bisulfit und der dabei entstehenden Schwefligsäureester gegenüber (b) Alkali bezw. Ammoniak beruhen, und von denen die eine die Überführung von Amido- in Hydroxylverbindungen, die andere die Umkehrung dieser Reaktion, die Überführung von Hydroxyl- in Amidoverbindungen, betrifft.

In ihrem eben gekennzeichneten Verhalten gegen Ammoniak weichen die Schwefligsäureester erheblich ab von allem, was bisher[1]) über die Einwirkung von Ammoniak auf die gewöhnlichen Ester, sowohl anorganischer wie organischer Säuren, bekannt geworden ist. Bei diesen findet entweder lediglich eine Spaltung statt, wie sie in gleicher Weise auch bei der Einwirkung von Wasser, Säuren, Alkalien und sonstigen verseifenden Mitteln beobachtet wurde, oder aber die Bildung von Säureamiden, der Ersatz also nicht des mit dem Alkohol-, sondern des mit dem Säureradikal verbundenen Hydroxyls durch die Amidogruppe.

Bezüglich der Überführbarkeit von Hydroxyl- in Amidoverbindungen mittels der Schwefligsäureester hat sich die einer praktischen Verwertung dieser Reaktion sehr förderliche Tatsache ergeben, daß es einer Zerlegung des Verfahrens in jene zwei theoretisch getrennten Phasen nicht bedarf, sondern daß es möglich ist, dieselben in einer einzigen Operation zu vereinigen in der Weise, daß man auf die zu amidierende Hydroxylverbindung Ammoniumsulfit und Ammoniak gleichzeitig zur Einwirkung gelangen läßt. Bei dieser vereinfachten Aus-

[1]) Vergl. neuerdings D.P. 112177 u. 116415.

Digitized by Google

führungsform des Verfahrens zur Darstellung von Amido- aus Hydroxylverbindungen treten die entsprechenden Schwefligsäureester in faßbarer Form nicht auf, da sie in der Hitze unter den nach obiger Angabe einzuhaltenden Reaktionsbedingungen, d. h. bei Gegenwart von Ammoniak, nicht existenzfähig sind, sondern sofort weiter in die beständigen Endprodukte, die zugehörigen Amine, übergehen. Daß aber trotzdem der Vermittlung der als Zwischenprodukte auftretenden Schwefligsäureester die außerordentliche und vielfach geradezu überraschende Leichtigkeit und Glätte zu verdanken ist, mit welcher, auch bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, die Amidierungen in Gegenwart von Ammonsulfit erfolgen — im Gegensatz zu den bekannten Schwierigkeiten, mit denen die bisherigen Verfahren infolge der dabei notwendigen hohen Drucke und Temperaturen, sowie der durch diese herbeigeführten Nebenreaktionen und Zersetzungserscheinungen zu kämpfen hatten — wurde noch durch einen besonderen Versuch wahrscheinlich gemacht. Es handelte sich also darum, auf bestimmtere Weise festzustellen, ob tatsächlich auch ammoniakalischen Ammonsulfit-Lösungen diejenigen Wirkungen zukommen, die bisher nur bei wäßrigen Bisulfitlösungen beobachtet worden waren, nämlich die Fähigkeit zur Bildung von Schwefligsäureestern aus den entsprechenden Hydroxylverbindungen.

Eine wäßrige Lösung von 1,4-Naphtolsulfosäure, Ammonsulfit und reichlichen Mengen freien Ammoniaks wurden demgemäß bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach Verlauf weniger Tage war der Schwefligsäureester bereits in geringen Mengen, nach etwa 14 Tagen hingegen so reichlich entstanden, daß der Schluß auf einen im allgemeinen analogen, wenn auch bei höheren Temperaturen ungleich rascheren, Reaktionsverlauf durchaus gerechtfertigt erscheint. Betrachtet man die Vorgänge bei der Überführung von 1,4-Naphtol- in 1,4-Naphtylaminsulfosäure, und zwar so, wie sie theoretisch aufzufassen sind, an der Hand der zugehörigen Reaktionsgleichungen:

1. $NaO_3S.C_{10}H_6.OH + (NH_4)_2SO_3 + NH_3 \longrightarrow$
$NaO_3S.C_{10}H_6.O.SO_2.NH_4 + 2NH_3 + H_2O$

und

Digitized by Google

$$2.\quad NaO_3S.C_{10}H_6.O.SO_2.NH_4 + 2NH_3 + H_2O \longrightarrow NaO_3S.C_{10}H_6.NH_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O,$$

die zusammengefaßt also lauten:

$$3.\quad NaO_3S.C_{10}H_6.OH + (NH_4)_2SO_3 + NH_3 \longrightarrow NaO_3S.C_{10}H_6.NH_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O,$$

so erkennt man, daß das angewandte Ammonsulfit, $(NH_4)_2SO_3$, in stetem Wechsel bald in 1 Mol. Naphtolsulfosäure eintritt (1), bald durch Ammoniak aus demselben regeneriert wird 2, nach vollendetem Amidierungsprozeß aber nach Menge und Beschaffenheit unverändert aus der Reaktion hervorgeht (3), eine Erscheinung, wie wir sie, rein äußerlich betrachtet, bei katalytischen, sowie bei solchen Prozessen, denen Kontaktwirkungen zu Grunde liegen, zu sehen gewohnt sind.

Bei der Erkennung und Bestimmung der durch Amidierung entstehenden Reaktionsprodukte liegt die Sache verhältnismäßig einfach, solange es sich um einwertige Hydroxylverbindungen handelt; hierbei ist die Entstehung anderer als der entsprechenden einwertigen Amine ausgeschlossen.

Ganz analog verhält es sich mit den Amidooxykörpern, bei denen lediglich ein Übergang in die bezüglichen Diamine in Frage kommt.

Etwas anders jedoch gestalten sich die Verhältnisse bei den zweiwertigen Hydroxylverbindungen, bei denen zwei Fälle zu unterscheiden sind, nämlich 1. es wird nur eine Hydroxylgruppe amidiert, die andere bleibt unverändert; 2. es werden beide Hydroxylgruppen in Amidogruppen und demgemäß das Dioxyderivat in ein Diamidoderivat übergeführt. Die experimentelle Behandlung dieser Frage hat zu dem Ergebnis geführt, daß in der Regel beide Fälle möglich sind und nach Belieben, je nach Wahl der Bedingungen, herbeigeführt werden können. In diesem Punkte unterscheidet sich die Reaktion der Amidierung nicht unwesentlich von dem umgekehrten Prozeß der Abspaltung von Ammoniak aus Diaminen, der sich, wie schon erwähnt, normaler Weise nur an einer der beiden Amidogruppen zu vollziehen vermag und demgemäß zunächst zur Entstehung von Amidonaphtol-Schwefligsäureestern Veranlassung gibt; wobei es nur einem Nebenumstand, der nicht vollkommenen Beständigkeit jener Ester, zuzuschreiben ist, wenn durch eine weitergehende Einwirkung der Bisulfite sich

Digitized by Google

außer den Amidooxyderivaten in untergeordneten Mengen auch Dioxykörper gebildet haben. Der Grund, weshalb es möglich ist, bei Dioxykörpern auf eine durchaus glatte Weise, allerdings auf Grund gesteigerter Bedingungen, die Amidierung der beiden Hydroxylgruppen in einer Operation zu bewerkstelligen, ist leicht einzusehen. Bei der Amidierung eines Dioxykörpers, $HO-\overset{II}{R}-OH$, führt der Prozeß zu einem Schwefligsäureester, $HO.\overset{II}{R}.O.SO_2.H$, unter der Einwirkung von Ammoniak jedoch sofort weiter zu einem Produkt $HO.\overset{II}{R}.NH_2$, dessen Reaktionsfähigkeit gegen Sulfite durch eine Schwefligsäureestergruppe nicht beeinträchtigt wird, so daß unter verschärften Bedingungen (höhere Temperatur, Zufuhr weiterer Mengen von Ammoniak usw.) ein Fortgang des Prozesses, und zwar diesmal über ein anderes Zwischenprodukt, $H.SO_2.O.\overset{II}{R}.NH_2$, bis zum Diamin, $NH_2.\overset{II}{R}.NH_2$, ermöglicht ist.

Es bedarf kaum besonderer Erwähnung, daß es auch auf diesem Gebiete nicht an Ausnahmen fehlt, die einerseits durch die Stellung der Sulfogruppen, wovon später noch ausführlich die Rede sein wird, anderseits durch gewisse Eigentümlichkeiten der Amidooxy- und Dioxykörper bedingt sind. Von diesen sind es insbesondere wieder die peri-Derivate, die durch eine besondere Beständigkeit ausgezeichnet sind, wie gegen Bisulfitlösungen, wenn es sich um Abspaltung von Ammoniak handelt, so auch gegenüber Ammonsulfit und Ammoniak bei Amidierungsversuchen.

Faßt man die bisherigen Ergebnisse zusammen, so lassen sich bezüglich der Reaktionsfähigkeit schwefligsaurer Salze drei Richtungen unterscheiden:

1. Die Einwirkung von Bisulfiten auf Amidoverbindungen, darstellbar durch die Gleichung:

$$R.NH_2 + 2\,NaSO_3.H \longrightarrow R.O.SO_2.H + Na_2SO_3 + NH_3,$$

2. Die Einwirkung von Bisulfiten auf Hydroxylverbindungen, darstellbar durch die Gleichung:

$$R.OH + 2\,NaSO_3.H \longrightarrow R.O.SO_2.H + Na_2SO_3 + H_2O \text{ und}$$

3. Die Einwirkung von Ammonsulfit und Ammoniak auf Hydroxylverbindungen, darstellbar durch die Gleichung:

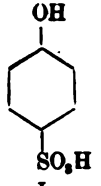
$$R.OH + (NH_4)_2SO_3 + NH_3 \longrightarrow R.NH_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O.$$

Digitized by Google

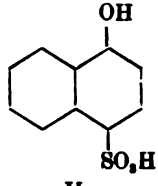
IV. Grenzen der Sulfitreaktionen.

Es konnte nach den Beobachtungen, die Liebknecht und Rosenheim[1]) bei ihren Versuchen, den engen Kreis der bisher bekannten alkylschwefligsauren Salze zu erweitern, gemacht hatten, nicht auffallend erscheinen, daß auf aliphatische Amido- nnd Hydroxylverbindungen sich die Wirksamkeit der schwefligsauren Salze im Sinne der obigen Gleichungen nicht erstrecken würde.

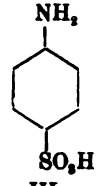
Aus demselben Grunde konnte es auch verständlich erscheinen, daß Phenol bezw. Anilin sich in ihrem Verhalten den Verbindungen aus der aliphatischen Reihe anschließen würden. Auf der anderen Seite aber mußte es doch überraschen, daß solchen Substanzen gegenüber, wie p-Phenolsulfosäure (I) und Sulfanilsäure (III), die, wie man sieht, in allerengster Beziehung zu der sehr reaktionsfähigen 1,4-Naphtol- bezw. Naphtylaminsulfosäure (II bezw. IV) stehen, die Sulfite



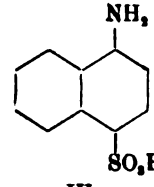
I.



II.



III.



IV.

eine zu beinahe völliger Reaktionsunfähigkeit herabgeminderte Wirksamkeit besitzen. Ebensowenig erwies sich die Vermutung als zutreffend, bei o-methylierten oder carboxylierten Derivaten des Phenols und Anilins, z. B. bei o-Kresol, m-Xylenol, ψ-Cumenol, Salicylsäure, o-Toluidin, m-Xylidin und Anthranilsäure, wegen ihrer näheren Beziehung zum Naphtalinkern, auf eine etwas entschiedenere Neigung zu Sulfitreaktionen zu stoßen. — Es war im Hinblick auf die ungeheure Zahl von Verbindungen, die bei einer eingehenderen Untersuchung dieses Punktes, sowohl in der Benzol- wie in der Naphtalinreihe, hätten in Betracht gezogen werden müssen, nicht möglich, zu einer auch nur annähernd erschöpfenden Übersicht dieser Ver-

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

hältnisse zu gelangen, und aus diesem Grunde kommt den Mitteilungen über die bisher festgestellten Tatsachen, besonders sofern es sich um die Benzolderivate handelt, keine abschließende Bedeutung zu. Immerhin dürfte aus ihnen ein in großen Zügen zutreffendes Bild dieser eigenartigen Verhältnisse zu gewinnen sein. Wie schon durch die vorhergehenden kurzen Andeutungen erkennbar wird, ist die Reaktionsfähigkeit der Sulfite den Benzolderivaten gegenüber ganz allgemein erheblich herabgesetzt. So wurde bisher kein Fall beobachtet, in dem eine Mono-Amido- oder Mono-Oxyverbindung dieser Reihe auch nur einigermaßen glatt nach einer der drei Gleichungen reagiert hätte. Günstigere Ergebnisse wurden bei den Diamido-, Amidooxy- und Dioxyderivaten erzielt, aber auch hier fast ausschließlich in der Gruppe der meta-Verbindungen, also beispielsweise beim m-Phenylendiamin oder Resorcin. Auf m-Phenylendiamin wirken Bisulfite außerordentlich leicht ein; in welcher Richtung hierbei die Reaktion verläuft, konnte bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Der normaler Weise zu erwartende Amidophenol-Schwefligsäureester, $NH_2.C_6H_4.O.SO_2.H$, scheint zu den in Wasser (bezw. Bisulfitlösung) leicht dissoziierenden Estern zu gehören, so daß in weitgehendem Maße eine zweimalige Einwirkung der Bisulfite und damit die Entstehung von Dioxybenzol-Schwefligsäureester ermöglicht wird. Überdies scheint im vorliegenden Fall, und das Gleiche gilt auch für das Resorcin, außer der Veresterung noch eine zweite Reaktion mit der Einwirkung der Bisulfite verknüpft zu sein, die sich, auch nach dem Verseifen der bezüglichen Ester, durch eine auffallende Wasserlöslichkeit der erhaltenen Produkte äußerlich zu erkennen gibt, und deren genauere Feststellung künftigen Versuchen vorbehalten bleiben möge. Bei den m-Amidokresolen und dem m-Toluylendiamin macht sich seitens der Methylgruppen eher ein hemmender als ein förderlicher Einfluß gegenüber der Einwirkung der Sulfite geltend.

Das eigentliche Gültigkeitsgebiet der Sulfitreaktionen, auf dem ihre außerordentliche Wirksamkeit am deutlichsten zum Ausdruck gelangt, ist die Naphtalinreihe mit ihren zahlreichen, auch technisch wichtigen Abkömmlingen. Es erscheint daher zulässig, einen gewissen Zusammenhang anzunehmen zwischen

Digitized by Google

der wachsenden Reaktionsfähigkeit der Schwefligen Säure bezw. der Sulfite gegenüber den Alkyl-, Phenyl- und Naphtylverbindungen und der zunehmenden Beständigkeit bezw. Existenzfähigkeit der zugehörigen Schwefligsäureester. Denn daß die Schwefligsäureester bei allen diesen Reaktionen, einschließlich der Amidierung, die wesentlichste Rolle spielen, dürfte aus der Summe der in den vorstehenden Abschnitten angeführten Tatsachen zur Genüge hervorgehen.

Über den allgemeinen Verlauf der Sulfitreaktionen bei Anwendung der den verschiedenen Gruppen der Amido-, Oxy-, Diamido-, Amidooxy- und Dioxyverbindungen[1]) angehörigen Naphtalinderivate ist bei Besprechung der einzelnen Prozesse schon das hauptsächlichste mitgeteilt worden; es erübrigt aber, an dieser Stelle einen Punkt noch etwas ausführlicher zu behandeln, auf den schon verschiedentlich hingewiesen worden ist. Es ist das die weitgehende Beeinflussung durch die Stellung der Sulfogruppen, welcher der Reaktionsverlauf bei den Sulfosäurederivaten unterworfen ist. Es haben sich bei der experimentellen Feststellung dieses Einflusses gewisse Regelmäßigkeiten ergeben, die, obwohl die Zahl der bisher untersuchten Fälle im Verhältnis zu der ungeheueren Menge der theoretisch möglichen Naphtalinderivate nicht hoch zu nennen ist, doch schon jetzt eine bestimmtere Fassung erlauben und gleichzeitig erkennen lassen, daß dieser Einfluß in gewissen Fällen förderlich, in anderen hingegen entschieden hemmend ist, und zwar in letzterer Beziehung stellenweise bis zu dem Maße, daß nahezu von einer Aufhebung oder Verhinderung der Reaktion durch die Sulfogruppe geredet werden kann.

Dabei hat sich fast durchgehends eine theoretisch bemerkenswerte Einheitlichkeit des Verhaltens erkennen lassen, insofern als diejenigen Radikale, denen eine große Reaktionsfähigkeit z. B. bezüglich der Abspaltung von Ammoniak zukommt, die gleiche Eigenschaft auch im anderen Sinne, bei der Addition von Ammoniak oder bei der Bildung von Schwefligsäureestern, an den Tag legen.

Abweichungen von dieser Regel wurden wie schon oft,

---

[1]) Naphtalinabkömmlinge mit drei auxochromen Gruppen sind bisher noch nicht auf ihr Verhalten gegen Sulfite geprüft worden.

Digitized by Google

so auch hier wieder bei den peri-Körpern festgestellt. So geht beispielsweise die 1,8,4(= 5)-Naphtylendiaminsulfosäure sehr leicht unter der Einwirkung von Bisulfiten in die 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure über, letztere aber zeigt wenig Neigung umgekehrt, beim Behandeln mit Ammonsulfit und Ammoniak sich in die Naphtylendiaminsulfosäure zurückzuverwandeln. In analoger Weise verhält sich die 1,8,4-Amidonaphtolsulfosäure, bei der dem leichten Übergang in die 1,8,4(= 5)-Dioxynaphtalinsulfosäure nicht die Schwierigkeiten entsprechen, die sich der Ausführung des umgekehrten Prozesses entgegenstellen.

Was nun des genaueren den weitreichenden Einfluß der Sulfogruppen angeht, so ist den Sulfitreaktionen fast ohne Ausnahme (s. o.) förderlich die para-Stellung einer Sulfogruppe, hinderlich dagegen die meta-Stellung bei α- und, wie es scheint, auch bei β-Derivaten sowie die o-Stellung bei α-Derivaten. Bei heterocyklischer Verteilung der auxochromen und Sulfogruppen (z. B. 1,6-Naphtylaminsulfosäure) reagieren die betreffenden Naphtalinabkömmlinge normal, d. h. unbeeinflußt durch die Stellung der Sulfogruppen weder besonders energisch noch besonders träge.

Die Vorführung einzelner Fälle aus der Gruppe der Naphtylamine und Naphtole möge dem eben Gesagten zur Erläuterung dienen:

a) Die Sulfitreaktionen sind mehr oder minder leicht ausführbar z. B. mit der 1,4-; 1,5-; 1,6-; 1,7-; 1,8-; 2,1-; 2,6-; 2,7-; 2,8-Naphtylaminmonosulfosäure, mit der 1,4,6-; 1,4,7-; 1,4,8-; 1,5,7-; 1,6,8-; 2,1,6-; 2,3,6-; 2,3,7-; 2,6,8-Naphtylamindisulfosäure, mit der 2,3,6,8-Naphtylamintrisulfosäure und mit den diesen Naphtylaminsulfosäuren entsprechenden Naphtolsulfosäuren.

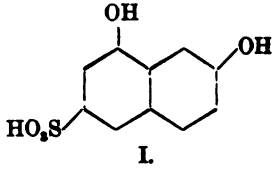
b) Es reagieren mit den Sulfiten sehr schwer oder überhaupt nicht z. B. 1,2-; 1,3-; 1,2,4-; 1,2,5-; 1,3,7-; 2,4,8-Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren.

Als eine unmittelbare Folge dieser Gesetzmäßigkeiten ergibt sich die Möglichkeit, die Sulfite als Hülfsmittel zu benutzen in solchen Fällen, in denen es sich um die Aufklärung der Konstitution unbekannter oder die Trennung verschiedener Naphtalinderivate handelt, von welch letzteren ein Teil mit

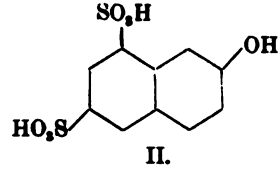
Digitized by Google

Sulfiten reagiert unter Bedingungen, unter denen sich eine Einwirkung auf den anderen noch nicht zu erkennen gibt.

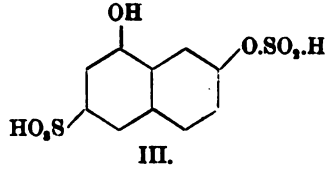
Besonders interessant gestalten sich die Verhältnisse, bedingt durch den hemmenden Einfluß der Sulfogruppen, bei den Dioxynaphtalin-, Amidonaphtol- und Naphtylendiaminsulfosäuren. Als typischer Fall sei zunächst die 2,8,6-Dioxynaphtalinsulfosäure (I), aus der 2,6,8-Naphtoldisulfosäure (II) durch die Alkalischmelze erhältlich, gewählt. Bei ihr sind die beiden Hydroxylgruppen in 2- und in 8-Stellung nicht als gleichwertig anzusehen. Während die Reaktionsfähigkeit der ersteren, Sulfiten gegenüber, keiner Beschränkung unterliegt, macht bezüglich der letzteren die in 6-Stellung befindliche Sulfogruppe ihren Einfluß sehr deutlich geltend. Demzufolge entsteht bei der Einwirkung von Bisulfit ein Schwefligsäureester, dessen Konstitution als die eines β-Naphtol-Schwefligsäureesterderivates (III) nicht zweifelhaft erscheinen kann.



I.



II.

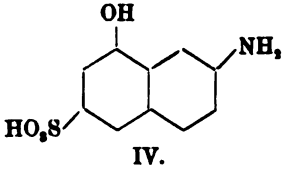


III.

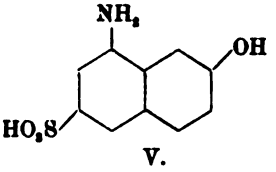
Noch augenfälliger tritt der Unterschied im Verhalten der beiden Hydroxylgruppen in die Erscheinung bei der Behandlung jener Dioxysäure (I) mit Ammonsulfit und Ammoniak. Ohne den in Rede stehenden Einfluß der Sulfogruppe wäre mit der Entstehung dreier unterschiedlicher Produkte zu rechnen: mit 1. der 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure (IV), 2. der 8,2,6 = 1,7,3-Amidonaphtolsulfosäure (V) und 3. der 2,8,6 = 1,7,3-Naphtylendiaminsulfosäure (VI). Tatsächlich aber, dank der das α-Hydroxyl sozusagen inaktivierenden Sulfogruppe, entsteht lediglich die erst erwähnte, technisch wertvolle 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure (IV), der Abkürzung halber in der

Digitized by Google

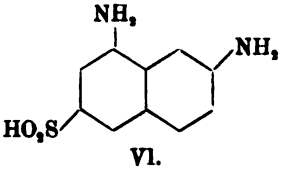
Technik mit dem Trivialnamen „γ-Säure“ belegt. Wie diese Säure sich Sulfiten gegenüber verhalten wird, kann kaum zweifelhaft sein. Ihrer eben geschilderten Bildungsweise entsprechend wird sie gegen Ammonsulfit und Ammoniak beständig sein, andererseits durch Bisulfit unter Abspaltung von



IV.



V.



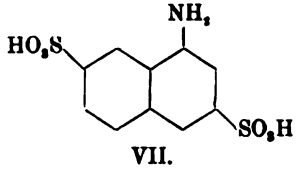
VI.

Ammoniak in den 2,8,6-Dioxynaphtalinsulfosäure-Schwefligsäureester (III) übergeführt werden können. Im entgegengesetzten Sinne würde sich — die Versuche sind bisher praktisch noch nicht durchgeführt worden — die isomere und, bezüglich der Stellung der Sulfo- und auxochromen Gruppen, analog konstituierte 8,2,6 = 1,7,3-Amidonaphtolsulfosäure (V), aus der 1,3,7-Naphtylamindisulfosäure (VII) durch die Alkalischmelze darstellbar[1]), verhalten. Bei der Einwirkung von Bisulfit würde eine Abspaltung von Ammoniak nicht stattfinden können, da die in 8-Stellung befindliche Amidogruppe durch die m-ständige Sulfogruppe geschützt ist. Es würde also lediglich eine Einwirkung auf die Hydroxylgruppe in 2-Stellung stattfinden, was zur Entstehung eines Schwefligsäureesters, diesmal aber eines Amidonaphtolsulfosäure-Schwefligsäureesters (VIII) Veranlassung gäbe. Bei der Einwirkung von Ammonsulfit und Ammoniak andererseits würde diese Säure (V) nicht, wie die isomere (IV), sich beständig erweisen, sondern nunmehr durch Anlagerung von Ammoniak in die 2,8,6 = 1,7,3-Diamidosäure (VI) übergehen. Welchen Verlauf schließlich die Einwirkung von Bisulfit auf diese

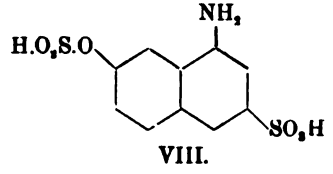
[1]) D. P. 57,007.

Digitized by Google

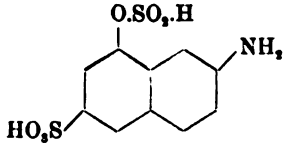
Säure nehmen würde, kann gleichfalls leicht auf Grund der obigen Gesetzmäßigkeiten vorhergesehen werden. Es kann wieder nur die eine, in 2-Stellung befindliche Amidogruppe in Betracht kommen, und demgemäß nicht die Wahl zwischen der Entstehung eines 8,2,6 = 1,7,3- und eines 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure-Schwefligsäureesters (VIII u. IX) bleiben, sondern die Reaktion ist durch die Sulfogruppe in 6-Stellung im Sinne der Entstehung des ersteren Esters (VIII) als festgelegt anzusehen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei



VII.

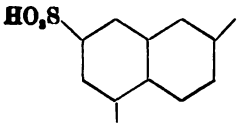


VIII.

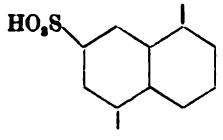


IX.

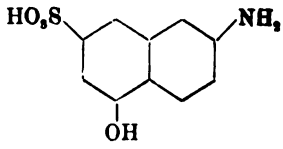
Dioxy-, Amidooxy- und Diamidosulfosäuren ähnlicher Konfiguration, z. B. X und XI, von denen die erstere in der sog. I-Säure (XII), die andere in der M-Säure (XIII) einen technisch wichtigen Vertreter aufzuweisen hat. Für beide ist in gleicher Weise wie bei dem eben ausführlich (I—IX) behandelten Beispiel der bestimmende Einfluß der zu einer α-Amido- bezw. Hydroxylgruppe m-ständigen Sulfogruppe charakteristisch.



X.



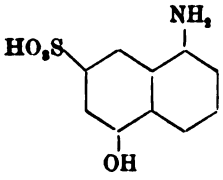
XI.



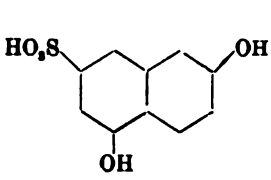
XII.

In welcher Art derselbe sich in diesen besonderen Fällen geltend macht, bedarf im Hinblick auf die vorstehenden Darlegungen keiner weiteren Ausführungen.

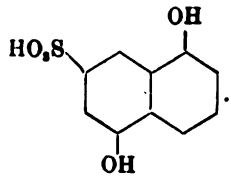
Digitized by Google



XIII.



XIV.



XV.

Es sei nur zum Schluß auf die Möglichkeit hingewiesen, die oben erwähnten, technisch wertvollen Amidonaphtolsulfosäuren XII und XIII aus den entsprechenden Dioxysäuren XIV und XV mittelst der Einwirkung von Ammonsulfit und Ammoniak darzustellen.

V. Nebenreaktionen.

Gewisse, gelegentlich der quantitativen Bestimmung der Ausbeuten, bei Sulfitreaktionen, gemachte Beobachtungen ließen die Untersuchung der Frage wünschenswert erscheinen, ob nicht den Schwefligsäureestern aromatischer Alkohole außer den bei früheren Erörterungen aufgezählten Eigenschaften noch weitere, bisher nicht erkannte zukommen, die sich auf die Fähigkeit zu intramolekularen Wanderungen oder Umlagerungen beziehen. Derartige Vorgänge sind einerseits, soweit es sich dabei um eine Beteiligung der auxochromen Gruppen handelt, bei den sogen. Baumannschen Phenolschwefelsäuren[1]), $R.O.SO_3H$, und den Sulfaminsäuren[2]) $R.NH.SO_3H$, sowie andererseits auch schon bei dem Schwefligsäureester eines aliphatischen Alkohols[3]) festgestellt worden. Dieselben lassen sich in Kürze durch die nachstehenden Formeln andeuten:

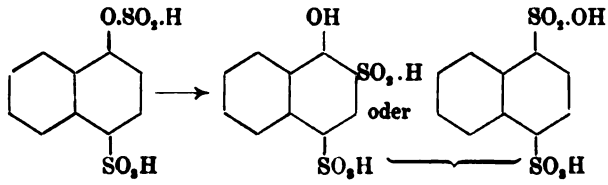
$$HO_3S.O.C_6H_5 \longrightarrow HO.C_6H_4.SO_3H,$$
$$HO_3S.NH.C_6H_5 \longrightarrow H_2N.C_6H_4.SO_3H \text{ und}$$
$$C_2H_5.O.SO_2.Me \longrightarrow C_2H_5.SO_2.O.Me.$$

Wenn solche Übergänge auch bei Schwefligsäureestern aromatischer Alkohole möglich wären, müßten sie, ähnlich wie dort, die Entstehung von Sulfin- bezw. Sulfonsäure zur Folge haben, z. B.:

---

[1]) Baumann a. a. O.
[2]) Bamberger u. Hindermann, Ber. 30, 654.
[3]) Liebknecht u. Rosenheim, Ber. 31, 504.

Digitized by Google



womit in vielen Fällen, wie in dem angeführten Beispiel des 1,4-Naphtolsulfosäure-Schwefligsäureesters, ein bleibender, d. h. durch verseifende Mittel nicht wieder zu behebender Verlust der Kombinationsfähigkeit verbunden sein müßte, eine Erscheinung, für die mehrfach auch Anzeichen vorlagen, ohne daß es gelungen wäre, dieselbe mit Bestimmtheit gerade auf die hier in Betrachtung stehenden Gründe zurückzuführen. Für den letzteren Fall einer Umlagerung der Schwefligsäureester, $R.O.SO_2.H$, in die Sulfosäuren, $R.SO_2.OH$, kämen, wenn man sich nach einer Erklärung der inneren Vorgänge fragte, vorzugsweise zwei Möglichkeiten in Betracht: 1. Die Umlagerung vollzieht sich ohne unmittelbare Mitwirkung anderer Substanzen als eine wirklich innere oder 2. sie verläuft analog der von Strecker aufgefundenen Reaktion:

$$R.I + Na_2SO_3 \longrightarrow R.SO_3Na + NaI \text{ oder}$$
$$R.O.SO_2Na + Na_2SO_3 \longrightarrow R.SO_3Na + Na_2SO_4$$

und dementsprechend unter Beihilfe von Sulfit nach dem Schema:

$$\begin{matrix} H.SO_2.O.R \\ Na.SO_2.O.Na \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H.SO_2.O \\ Na \end{matrix} \Big| \begin{matrix} R \\ SO_2.O.Na. \end{matrix}$$

Es liegt nahe, bei dem Übergang eines Schwefligsäureesters in eine Sulfosäure an einen Vorgang zu denken, der gewissermaßen die Umkehrung desselben bildet und der in der organischen Technik zwar eine nicht unwesentliche Rolle spielt, bisher aber seinem Wesen nach, wenigstens in wissenschaftlicher Richtung, noch wenig untersucht worden zu sein scheint. Es ist das die Überführung der Sulfosäuren in die entsprechenden Hydroxylverbindungen mittels der Alkalischmelze, gemäß der Gleichung:

$$R.SO_3Na + NaOH \longrightarrow R.OH + Na_2SO_3.$$

Die Auffassung, daß der Prozeß einfach nach dem Schema:

Digitized by Google

$$\begin{array}{l} R.SO_3Na \\ \overline{HO.Na} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R|SO_3Na \\ HO|Na \end{array}$$

verlaufe, erscheint nicht zwingend. Die auffallende Glätte, mit der sich in vielen Fällen die Verschmelzung, bei der bekanntlich höhere Temperaturen und eine gewisse Konzentration der Alkalien nötig sind, vollzieht, gibt im Gegenteil zu der Vermutung Anlaß, daß unter den eben genannten Bedingungen eine Umlagerung der Sulfogruppe stattfindet, und zwar unter Bildung eines Schwefligsäureesters, der aber den Einwirkungen des schmelzenden Alkalis gegenüber gleichfalls nicht beständig ist und demgemäß sofort nach seiner Entstehung eine Spaltung in die entsprechende Hydroxylverbindung und Sulfit erfährt.

Experimenteller Teil.

In dem nachstehenden experimentellen Teile soll an einer Reihe von einzelnen Fällen gezeigt werden, wie sich die praktische Ausführung der Sulfitreaktionen gestaltet. Die Beispiele sind, mit Rücksicht auf die große Zahl der Substanzen, auf die sich die Sulfitreaktionen anwenden lassen, so gewählt, daß durch jedes derselben eine gewisse Gruppe von Verbindungen vertreten wird, die, in entsprechender Weise behandelt, ein ähnliches Verhalten den Sulfiten gegenüber aufweisen, wie es nunmehr bezüglich der betreffenden Typen geschildert werden soll.

Als „Bisulfit“ verwendet man zweckmäßig eine wäßrige Natriumbisulfitlösung vom spez. Gew. 1,38 = 40° Bé., deren Gehalt an HSO_3Na ungefähr 40% beträgt. Eine solche Lösung ist käuflich leicht zu haben, und auch, wenn vor dem Zutritt von Luft und Licht geschützt, sehr lange haltbar. Eine konzentrierte, ca. 40 prozent. „Ammonsulfitlösung“ läßt sich auf einfache Weise bereiten, indem man in eine 15 prozent. Ammoniaklösung unter Kühlung so lange Schwefligsäuregas einleitet, bis die Reaktion neutral geworden ist.

Die Identifizierung der einzelnen, mittels der Sulfitmethoden erhaltenen Reaktionsprodukte erfolgte in der üblichen Weise durch Farbstoffbildung, Diazotierungsprobe usw.

Digitized by Google

und durch Vergleich mit den zu erwartenden wohl bekannten Verbindungen. Der Umstand, daß, nachdem einmal das Wesen der Sulfitwirkung mit Sicherheit erkannt war, für den Reaktionsverlauf jeweils nur ein eng begrenzter Kreis von Möglichkeiten ins Auge zu fassen war, erleichterte naturgemäß die Feststellung der entstandenen Produkte ungemein.

A) Einwirkung von Bisulfiten auf Amidoverbindungen.

1. 1,4,8-Naphtylamindisulfosäure.

Angewandt: 100 g 1,4,8-naphtylamindisulfosaures Natrium,
800 g Bisulfitlösung von 40° Bé.,
400 ccm Wasser.

Die Mischung wird in einem Rundkolben von 2 l auf dem Dampfbad oder am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis die rasch in Lösung gegangene Naphtylamindisulfosäure sich höchstens nur noch in Spuren nachweisen läßt, was nach einigen Stunden der Fall ist, ohne daß äußerlich eine wesentliche Änderung der Reaktionsflüssigkeit zu bemerken wäre. Die daher, zur Erkennung des Endpunktes der Umkochung, notwendige Probe wird in der Weise vorgenommen, daß man einige Kubikzentimeter der Lösung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ansäuert und die dadurch frei gewordene Schweflige Säure durch Aufkochen vertreibt. Nachdem man sich alsdann von der mineralsauren Reaktion der Flüssigkeit durch eine Prüfung vermittelst Congo-Papier (Lackmus ist in diesem Fall aus naheliegenden Gründen nicht anwendbar) überzeugt hat, teilt man die Probe in zwei Teile. Der eine Teil wird durch Eis gekühlt, mit einigen Tropfen Nitritlösung versetzt und durch Eingießen in eine sodaalkalische R-Salzlösung auf das Vorhandensein von Diazoverbindung geprüft, deren Gegenwart auf das Existieren unveränderter Naphtylamindisulfosäure würde zurückschließen lassen. Mit dem anderen Teil der Probe wird die Prüfung ergänzt, indem man mit einer Diazoverbindung in schwach mineralsaurer Lösung kombiniert, wozu sich p-Nitrodiazobenzol besonders eignet. Falls noch geringe Anteile der 1,4,8-Naphtylamindisulfosäure in der Probe enthalten sind, werden dieselben mit der Diazoverbindung zuerst zu einem Farbstoff zusammentreten, der von dem betreffenden 1,4,8-Naphtoldisulfosäure-Farbstoff leicht zu unterscheiden

Digitized by Google

ist. Um in dieser Beziehung einen sicheren Anhalt zu haben, ist es empfehlenswert, schwach angesäuerte Lösungen der 1,4,8-Naphtylamin- bezw. Naphtoldisulfosäure zum Vergleich heranzuziehen und dieselben in der gleichen Weise wie die dem Reaktionsprodukte entnommene Probe, d. h. tropfenweise, mit der Diazolösung zu versetzen. Ist 1,4,8-Naphtylamindisulfosäure noch in wesentlichen Mengen vorhanden, so wird weiter erhitzt. Hat hingegen die Untersuchung ergeben, daß 1,4,8-Naphtylamindisulfosäure nicht mehr oder nur spurenweise vorhanden ist, so wird das Ganze aufgearbeitet und zwar „sauer", falls es sich um die Gewinnung des 1,4,8-Naphtoldisulfosäure-Schwefligsäureesters handelt, dagegen „alkalisch", falls die Darstellung der 1,4,8-Naphtoldisulfosäure selbst beabsichtigt ist. Im ersteren Falle wird das Reaktionsprodukt mit einem geringen Überschuß von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Schweflige Säure weggekocht. Die so erzielte Lösung enthält alsdann neben dem Hauptprodukt, dem Schwefligsäureester, noch freie Naphtoldisulfosäure. Beide Substanzen sind in Wasser leicht löslich und daher als solche auf einfache Weise nicht leicht zu trennen. Um die Naphtoldisulfosäure zu entfernen, ist es am zweckmäßigsten, dieselbe durch Kombination mit der eben ausreichenden Menge einer Diazoverbindung, z. B. Diazobenzol oder p-Nitrodiazobenzol, in essigsaurer Lösung in einen schwer löslichen Farbstoff überzuführen, wobei man, wenn nötig, durch „Aussalzen" die Abscheidung desselben vervollständigt. Nach der Trennung von diesem enthält das Filtrat nunmehr lediglich den kombinationsunfähigen Schwefligsäureester der 1,4,8-Naphtoldisulfosäure, der sich in seinen Eigenschaften den schon (s. S. 63 ff.) allgemein für die Schwefligsäureester angegebenen anschließt, der also vor allem einerseits durch Behandeln mit Alkalien in 1,4,8-Naphtoldisulfosäure übergeführt, andererseits durch die Einwirkung von Ammoniak in 1,4,8-Naphtylamindisulfosäure, das Ausgangsmaterial, zurückverwandelt werden kann.

Handelt es sich um die Darstellung nicht des Schwefligsäureesters, sondern der 1,4,8-Naphtoldisulfosäure selbst, so tritt an Stelle der „sauren" Aufarbeitung die „alkalische", d. h. das Reaktionsprodukt wird mit so viel Natronlauge versetzt, daß die Reaktion auf Phenolphtaleïnpapier (Lackmus ist auch

Digitized by Google

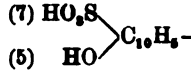
in diesem Falle nicht anwendbar) deutlich alkalisch ist und auch nach dem Aufkochen, wobei reichlich Ammoniak entweicht, bleibt. Die Spaltung des Schwefligsäureesters erfolgt außerordentlich rasch, schon bei wenig erhöhter Temperatur beginnend. Nach ihrer Vollendung wird die alkalische, noch das gesamte Sulfit enthaltende Lösung in einen geringen Überschuß von Salzsäure eingegossen (Prüfung mit Congo-Papier!) und die Schweflige Säure durch Erhitzen völlig vertrieben. Bei einiger Konzentration der sauren, Kochsalz haltigen Lösung scheidet sich in schönen, weißen Kristallen die 1,4,8-Naphtoldisulfosäure ab, die mittels ihrer Farbstoffe leicht als solche zu identifizieren ist. Ausbeute: nahezu quantitativ.

2. 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure.

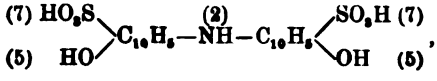
Angewandt: 100 g 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure,
1200 g Bisulfitlösung von 40° Bé.,
500 ccm Wasser.

Man erhitzt zunächst die Mischung unter Umschütteln in einem 2 Liter-Kolben auf dem Dampfbad, um die 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure in Lösung zu bringen; alsdann kocht man längere Zeit, etwa 10 Stunden lang, am Rückflußkühler.

Es ist hier mit der Entstehung dreier verschiedener Substanzen zu rechnen: 1. des Schwefligsäureesters der 2,5,7-Dioxynaphtalinsulfosäure:



2. der aus einer hydrolytischen Spaltung dieses Esters hervorgehenden freien 2,5,7-Dioxysäure und 3. der Dioxydinaphtylamindisulfosäure:



gemäß dem D. P. 114974 der Farbenfabriken Bayer in Elberfeld. Letztere Verbindung tritt unter den hier gewählten Bedingungen, d. h. bei Gegenwart so reichlicher Mengen Bisulfit, nur in sehr untergeordnetem Maße auf; sie ist zudem, im Gegensatz zu den beiden erst genannten Substanzen, in sauren, stark Kochsalz haltigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nur ziemlich schwer löslich und scheidet sich deshalb unter

Digitized by Google

solchen Umständen, auch z. B. aus Bisulfitlösungen, zum größten Teil aus.

Die Prüfung des Reaktionsverlaufes erfolgt in diesem Fall in einer etwas anderen Art als unter 1. angegeben. Da die 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure in Wasser sehr schwer löslich ist, so gewährt diese Tatsache zunächst den einfachsten Anhalt über die Fortschritte der Umkochung. Gegen das Ende derselben ist es zweckmäßig, die Kombination einer schwach angesäuerten und durch Aufkochen von Schwefliger Säure befreiten Probe mit p-Nitrodiazobenzol, unter Anwendung von Vergleichslösungen, wie unter 1. erwähnt, zu Hilfe zu nehmen. Die gleichfalls unter 1. geschilderte und bei den Naphtylaminsulfosäuren stets einen sehr sicheren Aufschluß gebende Nitritprobe ist hier, wie überhaupt bei den nicht leicht regelrecht zu diazotierenden freien Amidonaphtolsulfosäuren, weniger empfehlenswert. Sobald durch weiteres Kochen eine merkliche Veränderung des Reaktionsproduktes nicht bewirkt wird, kann aufgearbeitet werden, und zwar je nach dem zu verfolgenden Zwecke „sauer" oder „alkalisch". Da das nebenher entstehende Dinaphtylaminderivat sehr leicht mit Diazoverbindungen Farbstoffe liefert, so wird bei etwaigem „Vorfällen" der freien 2,5,7-Dioxysäure gleichzeitig auch dieses Nebenprodukt entfernt. Der 2,5,7-Dioxynaphtalinsulfosäure-Schwefligsäureester ist in Wasser leicht löslich und kann durch Erhitzen mit Ammoniak in die 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure zurückverwandelt werden. Die aus ihm durch alkalische Spaltung erhältliche 2,5,7-Dioxysäure ist gleichfalls leicht löslich in Wasser, jedoch aussalzbar und unter anderem durch die Eigenschaft gekennzeichnet, bei der Kombination mit Benzidin und Tolidin blaustichigere Farbstoffe zu liefern als das Ausgangsmaterial, die 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure. Sie ist wahrscheinlich identisch mit einer aus der 1,3,6-Naphtalintrisulfosäure durch die Alkalischmelze erhältlichen Dioxynaphtalinsulfosäure, deren Konstitution bisher noch als zweifelhaft anzusehen ist.[1]) Ausbeute: ca. 90 %.

[1]) Vgl. das D. P. 63015 der Farbenfabriken Bayer in Elberfeld und die Bemerkung Friedländers über die Konstitution dieser Säure. Friedländer III, 668 f.

Digitized by Google

3. 1,5-Naphtylendiamin.

Angewandt: 100 g 1,5-Naphtylendiamin,
1000 g Bisulfitlösung von 40° Bé.,
500 ccm Wasser.

Die Umkochung wird bewirkt durch Erhitzen am Rückflußkühler. Da das 1,5-Diamin in Wasser bezw. wäßriger Bisulfitlösung sehr schwer löslich ist und nur ziemlich langsam angegriffen wird, so erfordert die Operation längere Zeit. Ihr Ende gibt sich schon äußerlich durch das allmähliche Verschwinden der Base zu erkennen. Über den Verlauf der Reaktion und die hierbei entstehenden Produkte ist bereits (s. S. 57) das Nötige angegeben. Der beim „sauren" Aufarbeiten als Hauptprodukt entstehende 1,5-Amidonaphtol-Schwefligsäureester ist in Wasser ziemlich leicht löslich, kann aber durch Aussalzen in fester Form abgeschieden werden. Der nebenher entstehende 1,5-Dioxynaphtalin-Schwefligsäureester ist in Kochsalzlösung noch schwerer löslich als der 1,5-Amidonaphtolester. Dieser Umstand läßt sich bei der Reinigung des letzteren benutzen, um durch wiederholte fraktionierte Fällung mit Kochsalz den ersteren zu entfernen. Der Diazotierbarkeit als einer besonderen Eigenschaft der Amidonaphtol-Schwefligsäureester ist bereits an früherer Stelle Erwähnung getan worden (s. S. 64). Die außerdem noch vorhandenen Nebenprodukte, das freie 1,5-Amidonaphtol und das 1,5-Dioxynaphtalin (vgl. S. 57), können aus essigsaurer Lösung, d. h. nach dem Versetzen der mineralsauren Lösung mit Acetat, durch Ausäthern z. B. — die entsprechenden Schwefligsäureester sind in Äther unlöslich — oder aber in bekannter Weise durch „Vorfällen" mittelst einer Diazoverbindung beseitigt werden.

Beim Behandeln des Produktes der Einwirkung von Bisulfit auf 1,5-Naphtylendiamin mit Alkali erhält man als Hauptprodukt 1,5-Amidonaphtol, als Nebenprodukt 1,5-Dioxynaphtalin. Die Trennung der beiden Substanzen ist auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in verdünnter Salzsäure leicht möglich. Das 1,5-Dioxynaphtalin scheidet sich, falls es in reichlicheren Mengen vorhanden ist, kristallinisch ab, während das Chlorhydrat des 1,5-Amidonaphtols in Lösung verharrt

Digitized by Google

und nach dem eventuellen Abfiltrieren vom 1,5-Dioxynaphtalin durch Aussalzen abgeschieden werden kann (vgl. hierzu die Mitteilungen über die Einwirkung von Bisulfit auf 1,8-Naphtylendiamin, S. 58 f.). Ausbeute ca. 80 %.

4. m-Phenylendiamin.

Angewandt: 100 g m-Phenylendiamin,
800 g Bisulfitlösung von 40° Bé.

Zur Umkochung genügt die Temperatur des Dampfbades. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis eine alkalisch gemachte Probe nur noch Spuren von m-Phenylendiamin erkennen läßt. Daß die Einwirkung des Bisulfits nicht lediglich in einer Abspaltung von Ammoniak und einer Veresterung der entsprechenden Hydroxylgruppe besteht, ist bereits an früherer Stelle (s. S. 71) mitgeteilt worden. Die bisherigen Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß gleichzeitig eine Sulfierung des Benzolkernes stattfindet, so daß sich eine genauere Untersuchung des Reaktionsproduktes außer auf den normaler Weise entstehenden Amidophenol-Schwefligsäureester auch auf dessen Sulfosäure, ferner auf den m-Dioxybenzol-Schwefligsäureester und dessen Sulfosäure zu erstrecken haben wird.

B) Einwirkung von Bisulfiten auf Hydroxylverbindungen.

5. 1,4-Naphtolsulfosäure.

Angewandt: 100 g 1,4-naphtolsulfosaures Natrium,
1000 g Bisulfitlösung von 40° Bé.

Die Mischung wird in einem 2 Liter-Rundkolben am Rückflußkühler oder nach erfolgter Lösung der Naphtolsulfosäure auf dem Dampfbade erhitzt, bis eine Zunahme an Schwefligsäureester nicht mehr zu bemerken ist. Der Verlauf der Esterifizierung kann leicht dadurch verfolgt werden, daß man von zwei gleichen Teilen einer Probe den einen „sauer", den anderen „alkalisch" aufarbeitet und darauf mit einer Diazoverbindung titriert. Der Unterschied in den verbrauchten Mengen Diazoverbindung entspricht dem in der Reaktion gebildeten Ester. Sobald dessen Verhältnis zur freien Naphtol-

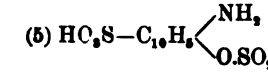
Digitized by Google

sulfosäure konstant bleibt, ist chemisches Gleichgewicht eingetreten und die Reaktion beendigt. Wünscht man, nach dem „sauren" Aufarbeiten die nicht esterifizierte Naphtolsulfosäure abzutrennen, so verfährt man, wie unter 1. angegeben, indem man von der Kombinationsunfähigkeit des Esters Gebrauch macht. Wie die meisten Schwefligsäureester ist auch der aus 1,4-Naphtolsulfosäure erhältliche in Wasser sehr leicht löslich. Gegen Eindampfen ist er sehr empfindlich, indem er dabei eine weitgehende Zersetzung erleidet. Ausbeute ca. 80 %.

6. 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure.

Angewandt: 100 g 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure,
800 g Bisulfitlösung von 40° Bé.,
200 ccm Wasser.

Man erwärmt die Mischung unter öfterem Umschütteln auf dem Dampfbad. Die Amidonaphtolsulfosäure löst sich in der Hitze allmählich auf und damit zugleich erfolgt auch die Veresterung. Diese verläuft sehr rasch, so daß nach wenigen Stunden beim Ansäuern einer Probe keine Ausscheidung schwer löslicher Amidonaphtolsulfosäure mehr stattfindet. Die Überführung in den Ester ist ferner auch so vollständig, daß beim Kombinieren einer Probe mit Diazoverbindung nur geringfügige Mengen eines Amidonaphtolsulfosäure-Farbstoffs erhalten werden. Der beim „sauren" Aufarbeiten erhältliche Ester,



besitzt, wie schon früher bemerkt, eine große Löslichkeit in Wasser, dagegen eine erheblich abgeschwächte Kupplungsfähigkeit mit Diazoverbindungen; auch sind die aus ihm entstehenden Farbstoffe, infolge der Verschiebung des Farbentones nach gelb bezw. rot, sofern es sich um einfachere Kombinationen handelt, von den entsprechenden Farbstoffen der freien Säure leicht zu unterscheiden. Durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkalien wird die ursprüngliche 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure wiedergewonnen. In den Mutterlaugen finden sich jedoch geringe Anteile der entsprechenden

Digitized by Google

1,8,4 (= 5)-Dioxynaphtalinsulfosäure, welcher Umstand auf eine Nebenreaktion schließen läßt, die mit der Abspaltung von Ammoniak und der Bildung eines 1,8,4 (= 5)-Dioxynaphtalinsulfosäure-Schwefligsäureesters verbunden ist. Ausbeute ca. 90 %.

7. 1,8-Dioxynaphtalin.

Angewandt: 100 g Dioxynaphtalin,
1000 g Bisulfitlösung von 40° Bé.

Der Versuch gestaltet sich ähnlich wie unter 6. geschildert. Man erhitzt auf dem Dampfbad oder besser am Rückflußkühler. Das 1,8-Dioxynaphtalin verschwindet ziemlich rasch und wird als peri-Dioxykörper nahezu vollständig esterifiziert. Wenn dies erreicht ist, kann nach dem „sauren" Aufarbeiten der verhältnismäßig beständige Ester durch vorsichtiges Eindampfen, wobei ein zu großer Überschuß von Säure sorgfältig zu vermeiden ist, und Aussalzen in fester Form erhalten werden. Er kombiniert im Gegensatz zum freien 1,8-Dioxynaphtalin nur sehr langsam mit Diazoverbindungen und liefert dabei im Ton abweichende Farbstoffe. Der Einwirkung von Alkalien ausgesetzt wird er unter Abspaltung von Schwefliger Säure zersetzt und das in alkalischer Flüssigkeit bekanntlich leicht oxydable 1,8-Dioxynaphtalin frei gemacht. Ausbeute ca. quantitativ.

8. Resorcin.

Angewandt: 100 g Resorcin,
1000 g Bisulfitlösung von 40° Bé.

In einem 1 Liter-Rundkolben wird die Mischung auf dem Dampfbade so lange erhitzt, bis eine ausgeätherte Probe nur noch verschwindende Mengen freien Resorcins erkennen läßt. Nach dem „sauren" Aufarbeiten des Reaktionsproduktes erhält man einen in Wasser sehr leicht löslichen Schwefligsäureester, der jedoch nicht mit einem Körper von der Formel $HO—C_6H_4.O.SO_2.H$ identisch sein dürfte (s. S. 71), da er beim Spalten mit Alkalien nicht, wie dies normaler Weise zu erwarten wäre, Resorcin zurückliefert, sondern der Hauptsache nach einen in Wasser leicht löslichen Körper, der infolge seiner Unlöslichkeit in Äther die Vermutung, daß man

Digitized by Google

es mit einer Sulfosäure zu tun habe, nahe legt. Die Untersuchung über diesen Punkt wird fortgesetzt werden, und dürfte insbesondere auch von der Einwirkung wäßrigen Ammoniaks auf diesen Schwefligsäureester eine Aufklärung seiner Konstitution zu erwarten sein. Ausbeute an Ester ungefähr quantitativ.

C) Einwirkung von Ammonsulfit und Ammoniak auf Hydroxylverbindungen.

9. Naphtol.

Angewandt: 100 g β-Naphtol,
150 ccm einer wäßrigen Ammonsulfitlösung mit ca. 40 % $(NH_4)_2SO_3$,
100 ccm einer wäßrigen ca. 20 prozent. Ammoniaklösung.

Die Mischung wird nach gutem Durchrühren eingefüllt in einen Autoklaven von reichlich $^1/_2$ l Fassungsvermögen. Da das β-Naphtol sich in Ammoniak nicht auflöst, so sind für diesen Fall mit Rührwerk versehene Druckgefäße besonders geeignet. Es läßt sich die Operation aber auch ohne eine derartige Vorrichtung mit befriedigender Ausbeute durchführen. Die Bildung von β-Naphtylamin beginnt, durch die Vermittelung des Ammonsulfits, bereits bei Temperaturen um 100°. Sie wird beschleunigt durch höhere Temperaturen, doch empfiehlt es sich, nicht über 150° hinauszugehen, um die Bildung von β-Dinaphtylamin zu vermeiden. Nach beendigter Amidierung, deren Verlauf am allmählichen Verschwinden des in Natronlauge löslichen β-Naphtols leicht zu verfolgen ist, wird das Reaktionsprodukt von der Mutterlauge, die bei den nächsten Operationen immer wieder von neuem mitverwendet werden kann, getrennt. Behufs weiterer Reinigung wird das rohe β-Naphtylamin mit heißer verdünnter Natronlauge behandelt und dadurch von etwa noch vorhandenem β-Naphtol befreit, worauf man dasselbe in verdünnter Salzsäure löst, von geringen Mengen β-Dinaphtylamin abfiltriert, falls solches bei höheren Temperaturen entstanden sein sollte, und alsdann durch Soda oder besser Natronlauge wieder ausfällt. Ausbeute ungefähr quantitativ.

Digitized by Google

10. 2,7-Amidonaphtol.

Angewandt: 100 g 2,7-Amidonaphtol,
200 ccm Ammonsulfitlösung, 40 prozent.,
150 ccm Ammoniaklösung, 20 prozent.

Auch im vorliegenden Beispiel wird das Gemisch zweckmäßig in einem mit Rührwerk versehenen Autoklaven erhitzt. Der Übergang in das 2,7-Naphtylendiamin vollzieht sich zwar schon bei Temperaturen wenig über 100°, doch wird durch Steigerung der Temperatur auf 130°—140° die Reaktion beschleunigt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis das 2,7-Amidonaphtol völlig oder bis auf geringe Reste umgesetzt ist. Da dasselbe im Gegensatz zum 2,7-Naphtylendiamin in Alkalien löslich ist, so ist dieser Punkt auch hier mit Leichtigkeit festzustellen. Das 2,7-Naphtylendiamin erhält man in Form glänzender Kristallblättchen, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser nachgewaschen werden. Zu seiner Reinigung wird das 2,7-Naphtylendiamin in verdünnter Salzsäure gelöst, von etwaigen Verunreinigungen filtriert und in überschüssige verdünnte Natronlauge einlaufen gelassen, wobei sich das Diamin abscheidet, während etwa vorhandenes Amidonaphtol in Lösung bleibt. Man saugt alsdann nochmals ab, wäscht wiederum mit Wasser nach und erhält so ein Produkt, welches in seinen Eigenschaften mit dem bereits bekannten übereinstimmt. Ausbeute ca. 90%.

11. 2,8,6-Dioxynaphtalinsulfosäure G.

Angewandt: 100 g 2,8,6-Dioxynaphtalinsulfosäure,
200 ccm Ammonsulfitlösung, 40 prozent.,
150 ccm Ammoniaklösung, 20 prozent.,
250 ccm Wasser.

Das Gemisch wird gut durchgerührt, event. um die völlige Auflösung der Dioxysäure zu beschleunigen, ein wenig erwärmt und in einem Druckgefäß so lange auf 150° erhitzt, bis die Dioxysäure nicht mehr oder nur in geringer Menge nachweisbar ist. Die Prüfung des Reaktionsproduktes erfolgt in einfachster Weise durch Kombination mit einer Diazoverbindung, z. B. p-Nitrodiazobenzol oder Diazobenzolsulfosäure. Ist

Digitized by Google

die Operation als beendigt erkannt, so wird der Inhalt des Autoklaven in überschüssige verdünnte Salzsäure eingegossen und dadurch die Ausscheidung einer schwer löslichen Substanz bewirkt, die sich in jeder Beziehung mit der unter dem Namen „γ-Säure" bekannten 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure identisch erwies, woraus hervorgeht, daß nur der Ersatz einer Hydroxyl- durch die Amidogruppe, und zwar der in 2-Stellung befindlichen, stattgefunden hat (s. S. 74 f.), während die in 8-Stellung befindliche Hydroxylgruppe, trotz des überschüssigen Ammoniaks, durch die metaständige Sulfogruppe in 6-Stellung geschützt geblieben ist. Ausbeute ca. 80 %.

12. Resorcin.

Angewandt: 100 g Resorcin,
250 ccm Ammonsulfitlösung, 40 prozent.,
250 ccm Ammoniaklösung, 20 prozent.

Man erhitzt die Mischung in einem ca. $^3/_4$ l fassenden Autoklaven auf 125°—140° und zwar so lange, bis weder Resorcin noch m-Amidophenol in wesentlichen Mengen vorhanden ist, was durch Ausäthern einer Probe, erst bei ätzalkalischer und alsdann bei mineralsaurer Reaktion, festgestellt werden kann, wobei m-Phenylendiamin bezw. Resorcin in den Äther übergehen, während m-Amidophenol in der wäßrigen Lösung zurückbleibt. Das im Verlauf der Reaktion entstehende m-Phenylendiamin findet sich teilweise ölförmig ausgeschieden, teilweise in der wäßrigen Reaktionsflüssigkeit gelöst vor. Um es zu isolieren, muß es aus alkalischer Lösung mittels Äther ausgezogen werden. Ähnliche Vorgänge wie bei der Einwirkung von Bisulfit auf Resorcin, d. h. Nebenreaktionen, die wahrscheinlich mit einer Sulfierung des Benzolkerns verknüpft sind, finden bei der Einwirkung ammoniakalischen Ammonsulfits anscheinend nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße statt. Ausbeute ca. 80 %.

Faßt man die in der vorliegenden Abhandlung über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen mitgeteilten Tatsachen zusammen, so

Digitized by Google

gelangt man zu der Erkenntnis, daß dieselben zwar nach mehr als einer Richtung noch der Erweiterung und Ergänzung fähig sind, wie auch mehrfach angedeutet wurde, daß aber als ein sowohl wissenschaftlich wie technisch bemerkenswertes Ergebnis der ihnen zu Grunde liegenden Untersuchungen anzusehen sind die folgenden drei Hauptsätze:

1. Durch wäßrige Bisulfitlösungen werden aromatische Amidoverbindungen unter Abspaltung von Ammoniak in neue, bisher unbekannte Substanzen übergeführt, die durch Behandlung mit verseifend wirkenden Mitteln, vorzüglich Alkalien, in Schweflige Säure und die den Amidoverbindungen entsprechenden Hydroxylverbindungen gespalten werden und demgemäß als Schwefligsäureester aromatischer Hydroxylverbindungen anzusehen sind.

2. Durch wäßrige Bisulfitlösungen werden aromatische Hydroxylverbindungen in die nämlichen Schwefligsäure haltigen Substanzen wie unter 1. erwähnt übergeführt, also, der Auffassung der letzteren als Schwefligsäureester entsprechend esterifiziert.

3. Durch wäßrige Ammonsulfitlösungen in Gegenwart von Ammoniak werden aromatische Hydroxylverbindungen in die entsprechenden Amidoverbindungen übergeführt, ein Vorgang, der durch eine vorhergehende Bildung von Schwefligsäureestern als vermittelt anzusehen ist.

Digitized by Google

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXVIII. o-Amidobenzhydrazid und Abkömmlinge desselben;

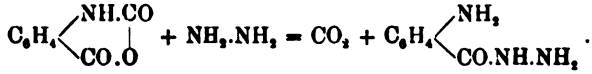
von

C. Thode.[1])

Bei der Erforschung des o-Amidobenzhydrazids kommt außer seiner Hydrazidnatur der Einfluß der Orthostellung der Amidogruppe auf sein chemisches Verhalten stark in Frage.

Zur Gewinnung des o-Amidobenzhydrazids diente Isatosäure in der gleichen Weise, wie früher von E. v. Meyer und Th. Bellmann[2]) aus derselben mittels Phenylhydrazin das o-Amidobenzphenylhydrazid dargestellt worden war.

o-Amidobenzhydrazid aus Isatosäure und Hydrazin,



Die zur Gewinnung des Hydrazids erforderliche Isatosäure wurde nach dem trefflichen Erdmannschen Verfahren[3]) gewonnen. In die Lösung von 50 g Anthranilsäure und 20 g kohlensaurem Natrium in 1 l Wasser leitet man Phosgengas ein; sofort entsteht ein gelber Niederschlag, während die Reaktion der Lösung sauer wird. Allmählich gibt man noch 20 g Natriumkarbonat in 5 prozent. Lösung hinzu und achtet darauf, daß die Lösung immer sauer bleibt. Das Phosgengas wird anfangs vollständig absorbiert, zum Schluß weniger vollständig, so daß man gut tut, eine zweite Flasche mit aufgelöstem anthranilsauren Natrium vorzulegen. Nach vier Stunden saugt man den gelben Niederschlag ab, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser aus und trocknet

---

[1]) Auszug aus der Inaug.-Dissert. des Verf. (I. Teil), Dresden 1903.

[2]) Dies. Journ. [2] 33, 21 (1886).

[3]) Ber. 32, 259.

Digitized by Google

schnell. Die so gewonnene Säure ist rein, ihr Schmelzpunkt liegt bei 230°. Die beste Ausbeute, die erzielt wurde, betrug 80 % der Theorie.

50 g Isatosäure wurden mit 100 ccm absolutem Alkohol gemischt, und 30 g einer 50prozent. Hydrazinhydratlösung zugegeben. Da die Umsetzung unter Entwicklung von CO_2 eine sehr energische ist, muß man zuerst in der Kälte operieren, weil man sonst durch plötzliches Überschäumen große Verluste erleidet. Sobald beim Erwärmen keine Gasentwicklung mehr stattfindet, ist der Prozeß beendigt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazid in nahezu reinem Zustande aus. Die Ausbeute schwankt zwischen 40 % und 70 %, in einem Falle betrug sie 75 % der Theorie.

Aus absolutem Alkohol kristallisiert die Verbindung in monoklinen Prismen, aus Chloroform in kurzen Nadeln, die den Schmelzp. 123° zeigen. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwerer in Benzol und Äther.

Das o-Amidobenzhydrazid läßt sich auch, jedoch weniger vorteilhaft, durch Einwirkung von Anthranilsäuremethylester auf Hydrazinhydrat gewinnen. 6 g des reinen Esters wurden im Ölbade 8 Stunden lang mit 4 g der 50prozent. Hydrazinhydratlösung auf 150° erhitzt. Die Ausbeute betrug nur 10 % der Theorie. Die aus absolutem Alkohol umkristallisierte Verbindung schmolz bei 123° und zeigte durch ihr ganzes Verhalten ihre Identität mit dem o-Amidobenzhydrazid.

0,238 g Substanz gaben 0,483 g CO_2 und 0,1286 g H_2O.
0,1218 g Substanz gaben 29,3 ccm N bei 12° und 740 mm Druck.

Berechnet für	C	H	N
$C_7H_9N_3O$:	55,6	5,9	27,7 %
Gefunden:	55,3	6,0	27,7 „.

Salzsaures o-Amidobenzhydrazid,

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2.HCl\\CO.NH.NH_2.HCl\end{cases}.$$

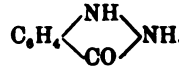
Durch Einleiten von HCl in die abgekühlte alkoholische Lösung des Hydrazids fällt das Salz momentan aus und die Lösung erstarrt bald zu einem amorphen Brei. Aus ver-

Digitized by Google

dünntem Alkohol umkristallisiert und im Exsikkator getrocknet, wurde es analysiert:

0,3102 g Substanz gaben 0,3849 g AgCl = 30,7 % Cl; berechnet 31,6 % Cl.

Benzoisopyrazolon,



Erhitzt man das o-Amidobenzhydrazid auf 200°, so ist Entweichen von Ammoniak deutlich bemerkbar. Sobald die Gasentwicklung aufhört, läßt man erkalten und kristallisiert die geschmolzene Masse aus Alkohol aus. Der neue Körper bildet schöne Prismen, deren Schmelzpunkt bei 206° liegt. Auch durch Kochen der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung des Hydrazids tritt eine langsame, aber vollständige Umwandlung in die gleiche Verbindung ein. Zu ihrer Charakterisierung wurde, außer der Analyse, ihr Molekulargewicht nach der Eyckmanschen Methode bestimmt.

0,0965 g Substanz wurden in 11,18 g Phenol gelöst. Die 0,863-prozentige Lösung zeigte eine Erniedrigung ihres Gefrierpunktes um 0,371°.

Berechnet:	Gefunden:
M = 134	174.

Die Analyse dieser nach mehrmaligem Umkristallisieren reinen Verbindung bot ganz besondere Schwierigkeiten; ihre Schwerverbrennlichkeit ist ungewöhnlich groß, wie die Analysenergebnisse deutlich erkennen lassen (s. u.). Nur durch inniges Mischen der gepulverten Substanz mit feinem Kupferoxyd waren brauchbare Resultate zu erhalten.

Das Silbersalz konnte wegen seiner großen Zersetzbarkeit nicht analysiert werden; bessere Erfolge waren mit dem Kupferdoppelsalz zu verzeichnen. Fügt man zur heißen Lösung des Benzoisopyrazolons eine konzentrierte Lösung von Kupfersulfat, so schlägt die blaue Farbe in eine grüne um. Beim Erkalten scheiden sich kleine, grüne Nädelchen des Kupferdoppelsalzes aus, deren Analysen unten mitgeteilt sind.

Digitized by Google

Analysenergebnisse.

Benzoisopyrazolon: $C_7H_6N_2O$.

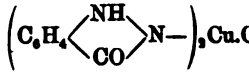
I. 0,1275 g Substanz gaben 0,2633 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.
II. 0,1096 g Substanz gaben 0,288 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.
III. 0,2719 g Substanz gaben 0,607 g CO_2 und 0,126 g H_2O.
IV. 0,1076 g Substanz gaben 0,2402 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.
V. 0,361 g Substanz gaben 0,8095 g CO_2 und 0,1655 g H_2O.
VI. 0,0838 g Substanz gaben 0,1924 g CO_2 und 0,0415 g H_2O.
VII. 0,121 g Substanz gaben 20,8 ccm N bei 14° und 748 mm.
VIII. 0,097 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 16° und 758 mm.
IX. 0,1067 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 15° und 752 mm.
X. 0,1612 g Substanz gaben 28,3 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für	C	H	N
$C_7H_6N_2O$:	62,6	4,4	20,8 %
Gefunden:			
I.	56,4	5,0	—
II.	59,2	5,2	—
III.	60,5	5,0	—
IV.	60,8	6,0	—
V.	61,1	5,0	—
VI.	62,5	5,5	—
VII.	—	—	19,9 %
VIII.	—	—	20,1 „
IX.	—	—	20,8 „
X.	—	—	20,8 „.

Nur die Ergebnisse von VI. und IX. sind für C und N völlig genügend zu nennen; von den H-Bestimmungen lassen sich die unter I., III. und V. angeführten verwerten.

Die Zusammensetzung des Kupferdoppelsalzes führt ebenfalls zu der obigen Formel des Benzoisopyrazolons.

Analysenergebnisse des Doppelsalzes,



(getrocknet bei 110°).

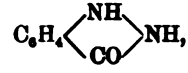
I. 0,7582 g Substanz gaben 0,3658 g $BaSO_4$.
II. 0,2256 g Substanz gaben 0,2788 g CO_2 und 0,0611 g H_2O.

Digitized by Google

III. 0,2112 g Substanz gaben 0,2615 g CO_2 und 0,0518 g H_2O.
IV. 0,1639 g Substanz gaben 17,2 ccm N bei 18° und 766 mm.
V. 0,2504 g Substanz gaben 0,0819 g CuO.
VI. 0,1952 g Substanz gaben 0,0624 g CuO.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_6Cu_2S$:	C 34,4	H 2,0	N 11,4	S 6,5	Cu 25,8 %
Gefunden:					
I.	—	—	—	6,6	—
II.	33,0	2,7	—	—	—
III.	33,7	2,7	—	—	—
IV.	—	—	12,1	—	—
V.	—	—	—	—	26,0 %
VI.	—	—	—	—	25,4 „.

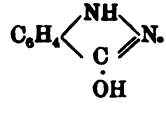
Nach ihrer Entstehungsweise und Zusammensetzung ist die obige Verbindung als Benzoisopyrazolon,



aufgefaßt worden. E. Fischer[1]) hat nun aus o-Hydrazidobenzoësäure durch Erhitzen deren Anhydrid gewonnen und in derselben Weise formuliert.

Die beiden Körper sind aber sicherlich von einander verschieden. Das obige „Benzoisopyrazolon" schmilzt bei 206°, das Anhydrid Fischers erst oberhalb 220° unter fortschreitender Zersetzung; letzteres liefert mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat, ersteres wird unter gleichen Umständen nicht in ein solches übergeführt.

Vielleicht ist das Anhydrid Fischers folgendermaßen konstituiert:

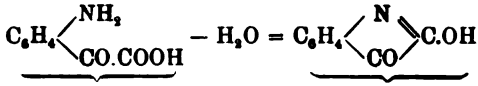


---

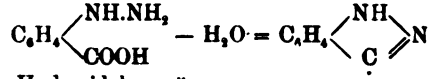
[1]) Ber. 18, 681: Ann. Chem. 212, 383.

Digitized by Google

Seine Entstehung würde dann der des Isatins aus o-Amidobenzoylkarbonsäure entsprechen:



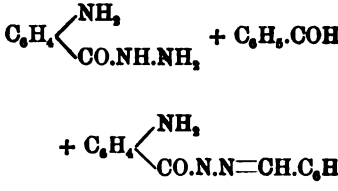
o-Amidobenzoylkarbonsäure. Isatin



o-Hydrazidobenzoësäure

Benzal-o-amidobenzhydrazid,

Versetzt man die alkoholische Lösung des o-Amidobenzhydrazids mit der berechneten Menge Benzaldehyd und kocht dieselbe, so erfolgt die Kondensation glatt nach der Gleichung:



Die Nädelchen des Benzalproduktes waren gelb, wurden aber durch mehrmaliges Kochen ihrer Lösung mit Tierkohle fast farblos. Das Benzal-o-amidobenzhydrazid ist in warmem Alkohol und Benzol sehr leicht löslich, schwerer in Wasser und Ligroïn; es schmilzt bei 195°.

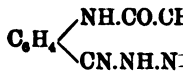
Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es glatt in seine Komponenten.

0,1240 g Substanz gaben 18,7 ccm N bei 14° und 748 mm Druck = 17,5 % N.

Berechnet: 17,5 %.

Digitized by Google

Acetyl-Benzal-o-amidobenzhydrazid,

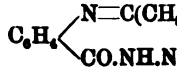


Wird die Benzalverbindung mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid bis zum Sieden erhitzt, so bildet sich das Acetylderivat. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zum Kristallbrei. Die Acetylverbindung ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser. Sie kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in prismatischen Tafeln, die bei 180° unter Gasentwicklung schmelzen.

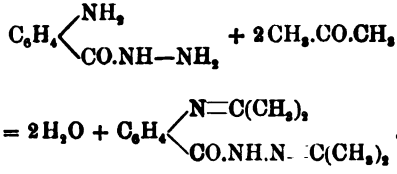
0,1138 g Substanz gaben 15,1 ccm N bei 18° und 752 mm Druck = 15,1 % N.

Berechnet: 14,9 %.

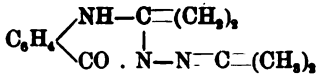
Diacetonylamidobenzhydrazid,



o-Amidobenzhydrazid löst sich in überschüssigem Aceton unter Wärmeentwicklung auf. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich schöne Nadelaggregate aus, und je nach der Menge Aceton erstarrt bald auch die ganze Masse. Nach folgender Gleichung ist Kondensation mit 2 Mol. Aceton eingetreten:



Vielleicht ist auch folgende Formel



zu berücksichtigen.

Digitized by Google

Diese Verbindung scheidet sich völlig rein aus. Schmelzpunkt 244°. Aus absolutem Alkohol kristallisiert sie in schönen Prismen. Sie ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, in Aceton schwer löslich.

I. 0,077 g Substanz gaben 0,1907 g CO_2 und 0,053 g H_2O.
II. 0,0973 g Substanz gaben 15,0 ccm N bei 13° und 762 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3O$:	Gefunden:
C	67,5	67,5 %
H	7,3	7,5 „
N	18,1	18,2 „.

Acetophenon-o-amidobenzhydrazid,

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ CO.NH-N=C(CH_3)(C_6H_5)\end{cases}.$$

Die alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Acetophenon und o-Amidobenzhydrazid wurde zum Sieden erhitzt, wobei die erwartete Reaktion eintrat. Das Produkt kristallisiert aus absolutem Alkohol in prismatischen Platten, die bei 165° schmelzen. In siedendem Alkohol und Benzol ist es ziemlich leicht löslich, nicht so leicht löst es sich in Äther und sehr schwer in Wasser.

0,1184 g Substanz gaben 17,7 ccm N bei 13° und 746 mm Druck = 17,1 % N.

Berechnet: 16,7 %.

Benzophenon-o-amidobenzhydrazid,

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ CO.NH.N=C(C_6H_5)_2\end{cases}.$$

Hier erfolgte in alkoholischer Lösung keine Kondensation, dieselbe trat aber bald in glatter Weise ein beim direktem Erhitzen der beiden Verbindungen auf 180°.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol hatten die Nadeln den Schmelzp. 157°. Der Körper ist in kaltem Aceton, heißem Alkohol und Benzol leicht löslich, schwerer in Äther und fast unlöslich in Wasser.

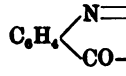
Digitized by Google

0,1624 g Substanz gaben 18,8 ccm N bei 18° und 766 mm Druck = 13,4 % N.

Berechnet: 13,3 %.

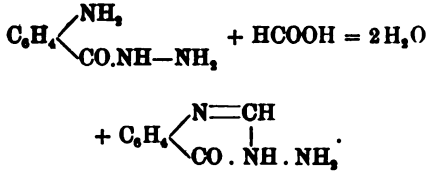
Ameisensäure und o-Amidobenzhydrazid.

Methenyl-o-amidobenzhydrazid,



Eine Lösung von einem Molekül des Hydrazids in der berechneten Menge Ameisensäure wurde bis zum Sieden erhitzt und erkalten gelassen. Das Gemisch erstarrte, und aus absolutem Alkohol kristallisierten prismatische Nadeln, die schwach gefärbt waren und bei 204° schmolzen.

Die Reaktion erfolgt unter Austritt von 2 Mol. Wasser:



Das Produkt kann auch als Keto-2-amidodihydrochinazolin bezeichnet werden.

Diese Verbindung hat noch schwach reduzierende Eigenschaften. In heißem, absoluten Alkohol leicht löslich, schwerer löslich in Eisessig, Äther und Wasser.

0,5412 g Substanz gaben 1,1839 g CO_2 und 0,2087 g H_2O.
0,2346 g Substanz gaben 52,5 ccm N bei 14° und 750 mm Druck.

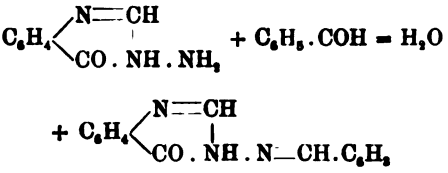
	Berechnet für $C_8H_7N_3O$:	Gefunden:
C	59,6	59,6 %
H	4,3	4,2 „
N	26,08	25,8 „.

Benzaldehyd und Methenyl-o-amidobenzhydrazid.

Um die freie, an Stickstoff gebundene Amidogruppe im Molekül der Verbindung nachzuweisen, wurde eine Konden-

Digitized by Google

sation mit Benzaldehyd versucht, der damit auch leicht nach der Gleichung:



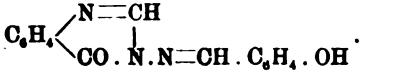
reagierte.

Die Blättchen, die aus absolutem Alkohol auskristallisieren, sind in Wasser und Benzol schwer, leicht in heißem Alkohol löslich und schmelzen bei 129°. Auch hier tritt beim Kochen mit verdünnten Säuren leicht die Abspaltung von Benzaldehyd ein, wie bei den analogen Benzalderivaten.

0,2160 g Substanz gaben 31,0 ccm N bei 13° und 762 mm Druck = 16,9 % N.

Berechnet: 16,8 %.

Salicylaldehyd und Methenylverbindung,

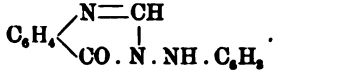


Werden äquimolekulare Mengen dieser beiden zusammen auf 250° erhitzt, so bildet sich die obige Verbindung, die in langen, feinen, sich sehr leicht zusammenballenden Nadeln kristallisiert und bei 205° schmilzt; sie ist wenig löslich in Wasser, Ligroïn, Benzol und Äther, leicht in Alkohol.

0,1286 g Substanz gaben 12 ccm N bei 22° und 758 mm Druck = 15,8 % N.

Berechnet: 15,8 %.

Ameisensäure und o-Amidobenzphenylhydrazid: 1-Keto-2-phenylamidodihydrochinazolin,



Nach E. von Meyer und Bellmann[1]) wurde das o-Amidobenzphenylhydrazid durch Wechselwirkung von Phenyl-

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 21.

Digitized by Google

hydrazin und Isatosäure dargestellt. Äquimolekulare Mengen reagieren in alkoholischer Lösung bei 60°. In fast quantitativer Ausbeute erhält man das Phenylhydrazid in schönen Prismen, die, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bei 170° schmelzen.

Hauptbedingung zur Gewinnung des Chinazolinderivates ist die Anwendung von ganz wasserfreier Ameisensäure. Das Reaktionsgemisch wird längere Zeit siedend erhalten, und nach dem Erkalten kristallisiert man die erstarrte Masse aus absolutem Alkohol um.

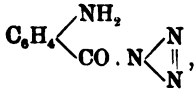
Die Methenylverbindung kristallisiert aus Alkohol in schönen Prismen, die den Schmelzp. 140° besitzen. In kaltem und siedendem Wasser ist der Körper schwer löslich, etwas in Äther. In Benzol löst er sich leicht auf; auf Zusatz von Ligroïn fällt er in schönen, weißen Blättchen aus, die denselben Schmelzpunkt haben.

0,1255 g Substanz gaben 19,1 ccm N bei 14° und 758 mm Druck = 17,8 % N.

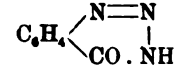
Berechnet: 17,7 %.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das o-Amidobenzhydrazid.

In der Hoffnung, das o-Amidobenzazid,



zu erhalten, wurde salpetrige Säure auf das Hydrazid einwirken gelassen; jedoch erwies sich die naheliegende Befürchtung, daß die orthoständige Amidogruppe in Reaktion treten werde, als begründet. Statt des Azids entstand eine Verbindung, die ich mit der von Weddige[1]) unter dem Namen Benzazimid



beschriebenen für identisch halte.

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 262.

Digitized by Google

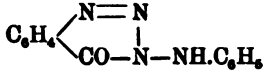
Die Reaktion wurde mit dem salzsauren Salz des Hydrazids in wäßriger Lösung und $NaNO_2$ durchgeführt. Um möglichst gute Ausbeute zu erzielen, darf man die Temperatur nicht über $+5^0$ steigen lassen. Der Körper scheidet sich sofort aus und wird am besten aus Eisessig umkristallisiert. In Wasser und Benzol ist er schwer löslich. Beim längeren Stehen an Licht und Luft tritt langsam Zersetzung ein. Derselbe Versuch wurde in essigsaurer Lösung vorgenommen, ergab aber kein anderes Resultat.

0,109 g Substanz gaben 0,226 g CO_2 und 0,0364 g H_2O.
0,0762 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 15° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_5N_3O$:	Gefunden:
C	57,1	56,5 %
H	3,4	3,7 „
N	28,5	28,8 „.

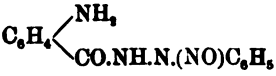
Salpetrige Säure und o-Amidobenzphenylhydrazid.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Phenylhydrazid wurde die Bildung einer Verbindung von folgender Formel erwartet:



Auch hier wurde die Reaktion in salzsaurer Lösung vorgenommen, die wäßrige Lösung des Natriumnitrits wird langsam eingetragen und die Temperatur bei 0° erhalten. Der entstehende amorphe Körper läßt sich nicht völlig reinigen, da er aus keinem Lösungsmittel kristallisiert. Er zersetzt sich bei 78° und verpufft leicht beim schnellen Erhitzen.

Am besten stimmen die Analysenergebnisse auf das Nitrosoderivat des o-Amidobenzphenylhydrazids:



0,1065 g Substanz gaben 0,2325 g CO_2 und 0,0495 g H_2O.
0,0972 g Substanz gaben 18,1 ccm N bei 16° und 756 mm Druck.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4O_2$:	Gefunden:
C	60,9	59,5 %
H	4,7	5,1 „
N	21,8	21,6 „.

Die Verbindung wird von heißem Alkohol leicht zersetzt. Es entweicht Stickstoff und nach dem Erkalten fällt eine stickstoffärmere Verbindung in feinen Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 206° liegt. Die Werte der Analysen weisen auf eine Verbindung $C_{13}H_{12}N_2O$ hin; das so zusammengesetzte, bekannte Benzoylphenylhydrazin ist obiger Körper nicht.

0,1505 g Substanz gaben 0,3997 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.
0,1413 g Substanz gaben 16,4 ccm N bei 21,5° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
C	73,5	72,4 %
H	5,6	5,4 „
N	13,2	13,1 „.

Digitized by Google

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXIX. Über eine neue, vom Pyridin derivierende Klasse von Farbstoffen;

von

W. König.

In einer früheren Abhandlung[1]) ist schon in Kürze darauf hingewiesen worden, daß bei einem Versuch, die Cyangruppe mittelst Bromcyan und Pyridin in Anthranilsäure einzuführen, die Bildung eines roten Farbstoffs zu beobachten war, und daß in Verfolgung der hier vorliegenden Reaktion eine neue, umfangreiche Klasse von Farbstoffen aufgefunden wurde.

Dieselben leiten sich — wie weiter unten dargelegt werden wird — vom Pyridin ab, variieren von gelb über orange und rot bis violett und zeigen, auf Seide gefärbt, größtenteils schöne Fluorescenz.

Einige von ihnen besitzen sogar bemerkenswerte Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser.

Bei der systematischen Untersuchung der neugefundenen Reaktion wurde folgendermaßen verfahren:

Zunächst zeigte sich, daß bei Ersatz der Anthranilsäure durch die verschiedensten anderen Amine ebenfalls sofortige Farbstoffbildung eintrat, ein Beweis, daß die Amingruppe in erster Linie an der Umsetzung beteiligt ist.

Da nun aus älteren Untersuchungen von Cloëz[2]), Cannizzaro, A. W. Hofmann[3]) u. a., sowie aus neueren von Wallach[4]) bekannt geworden ist, daß Halogencyanide mit Aminen unter Bildung von substituierten Cyanamiden oder

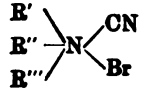
---

[1]) Dies. Journ. [2] 69, 1 ff.
[2]) Ann. Chem. 90, 91. [3]) Das. 67, 129.
[4]) Ber. 32, 1873.

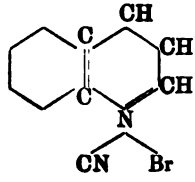
Digitized by Google

auch von Guanidinderivaten reagieren — was ja auch in der oben zitierten Arbeit an dem Beispiel der Anthranilsäure bestätigt wurde — so mußte die Bildung der Farbstoffe durch ein eigentümliches Verhalten des Pyridins erklärt werden.

Es wurde deshalb zunächst die Einwirkung von Bromcyan auf diese Base untersucht. Hierbei muß bemerkt werden, daß darüber schon ein kurzer Hinweis in der Literatur vorhanden ist. In den letzten Jahren hat sich nämlich von Braun[1]) eingehend mit dem Studium der Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine befaßt. Er hat an vielen Beispielen nachgewiesen, daß diese zunächst unter Bildung eines Additionsproduktes von der allgemeinen Formel



erfolgt, daß aber das Zwischenprodukt nicht beständig ist, sondern sich alsbald in ein disubstituiertes Cyanamid und in Bromalkyl spaltet. Bei den Vorversuchen zu diesen Arbeiten hat v. Braun Bromcyan auch auf cyklische tertiäre Amine, z. B. auf Chinolin[2]) einwirken lassen und ebenfalls Additionsprodukte beobachtet, die er aber bislang noch nicht näher untersucht hat. Nur gibt er kurz an, daß die durch Addition des Bromcyans an den dreiwertigen Stickstoff entstehenden Körper ebenfalls sehr unbeständig sind und sich unter Lösung der doppelten Bindung und Wanderung des Broms an den benachbarten Kohlenstoff in N-Cyan-α-Brom-substituierte Dihydroderivate der betreffenden cyklischen Base umlagern. So teilt er z. B. mit, daß der aus Chinolin und Bromcyan zunächst entstehende Körper von der Formel:

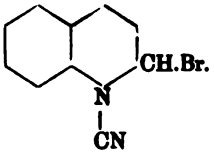


sehr bald übergehe in N-Cyan-α-Brom-dihydrochinolin:

---

[1]) Ber. 33, 1488, 2728, 2734; Ber. 35, 1279; 36, 1196.
[2]) Ber. 33, 1439.

Digitized by Google



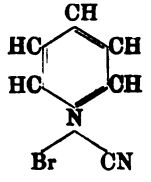
Näher begründet wird diese Behauptung jedoch nicht.

In Bezug auf das Additionsprodukt von Bromcyan an Pyridin berichtet der genannte Forscher nichts Näheres, doch ist wohl anzunehmen, daß er es unter den Händen gehabt hat, da er nähere Mitteilungen über die Einwirkung von Bromcyan auf cyklische tertiäre Amine für später verspricht.[1])

Mit Rücksicht hierauf wurde die Einwirkung von Bromcyan auf Pyridin in vorliegender Arbeit nur so weit einer Untersuchung unterzogen, als es für die Konstitutionsermittelung der neuen Farbstoffe unbedingt nötig erschien. Das Resultat ist folgendes:

Bei der direkten Einwirkung von Bromcyan auf Pyridin erfolgte äußerst heftige Reaktion unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, Dunkelfärbung und Verschmierung der Masse.

Als daraufhin organische Verdünnungsmittel — Äther, Alkohol, Benzol, Aceton usw. — angewendet wurden, war die Reaktion zwar immer noch sehr energisch, doch konnte die Abscheidung einer zähen, sirupartigen, dunkel gefärbten Masse beobachtet werden, die einmal sogar in lange, nadelförmige Kristalle überging. Diese konnten aber — in völliger Übereinstimmung mit den Angaben v. Brauns über das allgemeine Verhalten derartiger Additionsprodukte — wegen ihrer leichten Schmelzbarkeit und großen Unbeständigkeit nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Es dürfte jedoch hier zweifellos das Additionsprodukt



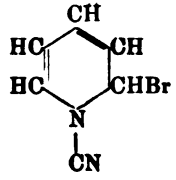
vorliegen. — Der Versuch wurde nunmehr in wäßriger Lösung wiederholt. Auch in diesem Falle trat sofort Reaktion ein,

[1]) Ber. 33, 1440.

Digitized by Google

nur blieb der entstehende Körper gelöst, und zwar mit tiefroter, in dünner Schicht dagegen sehr schön smaragdgrüner Farbe.

Diese Flüssigkeit trübte sich bei längerem Stehen und schied graugrüne, amorphe Flocken aus, die vorläufig nicht näher untersucht wurden, aber aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem Umlagerungsprodukt:



bestehen.

Nachdem so einigermaßen ein Einblick in die Umsetzung des Pyridins mit Bromcyan gewonnen worden war, wurde nunmehr Anilin — als einfachstes primäres, aromatisches Amin — auf das Additionsprodukt einwirken gelassen, und zwar einmal direkt auf die oben erwähnte, bei Gegenwart von organischen Solventien entstehende sirupöse Masse, das andere Mal auf die eben beschriebene wäßrige Lösung.

In beiden Fällen bildete sich sofort — wie an der charakteristischen Kristallform leicht zu erkennen war — derselbe Farbstoff, der vorher bei gleichzeitiger Umsetzung von Anilin, Pyridin und Bromcyan erhalten worden war.

Damit war der Nachweis erbracht, daß die Farbstoffbildung in zwei Phasen verläuft:

1. Entstehung des Additionsproduktes aus Pyridin und Bromcyan,
2. Umsetzung desselben mit den Aminen.

Der nächstfolgende Schritt war die Bestimmung der empirischen Zusammensetzung des einfachsten Farbstoffs. Als solcher wurde der schon erwähnte, aus Anilin leicht erhältliche Körper verwendet. Über seine Darstellung sollen, da sich die hierfür nötigen, rationellen Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien natürlich nicht voraussagen ließen, ehe nicht ein gewisser Einblick in die Konstitution gewonnen war, erst weiter unten nähere Angaben gemacht werden.

Digitized by Google

Die qualitative Prüfung des Farbstoffs ergab außer Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff- auch Bromgehalt.

Die quantitative Bestimmung dieser 4 Elemente lieferte folgende Resultate:

I. 0,1784 g Substanz gaben 13,2 ccm N bei 18° und 748 mm = 8,42 % N.

II. 0,2231 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 18° und 748 mm = 8,56 % N.

III. 0,1804 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 17° und 753 mm = 8,67 % N.

IV. 0,2256 g Substanz gaben 0,5145 g CO_2 und 0,1132 g H_2O. C: 62,20 %, H: 5,58 %.

V. 0,2715 g Substanz gaben 0,6189 g CO_2 und 0,1209 g H_2O. C: 62,16 %, H: 4,95 %.

VI.[1]) 0,1942 g Substanz gaben 0,4405 g CO_2 und 0,1010 g H_2O. C: 61,87 %, H: 5,77 %.

VII. 0,2973 g Substanz gaben 0,1714 g AgBr = 24,53 % Br.

Diese Ergebnisse führten auf die empirische Formel $C_{17}H_{17}N_2Br$.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2Br$:	Gefunden:		
C	61,96	62,20	62,16	61,87 %
H	5,22	5,58	4,95	5,77 „
N	8,53	8,42	8,56	8,67 „
Br	24,29	—	24,53	—
	100,00		100,20 %.	

Sodann war ohne weiteres aus der Analyse ersichtlich, daß bei der Reaktion ziemlich viel Stickstoff, und zwar in Form eines daran verhältnismäßig reichen Körpers eliminiert worden sein mußte, denn sämtliche Ausgangsmaterialien besitzen einen bedeutend höheren N-Gehalt (ca. 14 % und mehr). Auf Grund dieser Tatsache wurde die anfangs etwas kühn erscheinende — weil ohne Analogie dastehende — Annahme gemacht, daß die Bildung des Farbstoffs im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4N\begin{matrix}CN\\Br\end{matrix} + 2NH_2C_6H_5 = C_{17}H_{17}N_2Br + CN.NH_2$$

vor sich gehe, wonach also ein Aminrest von dem Phenyl lösgelöst und in Gestalt von Cyanamid ausgetreten sein mußte.

[1]) Diese Verbrennung wurde von Hrn. Adam nach der verbesserten Kopferschen Methode ausgeführt.

Digitized by Google

Die Annahme erwies sich bald als völlig gerechtfertigt, denn

1. stimmten ja, wie schon erwähnt, die Analysenresultate auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{17}H_{17}N_2Br$,
2. erfolgte die Farbstoffbildung — wie weiter unten gezeigt werden wird — quantitativ gemäß der angenommenen Gleichung, und
3. wurde in der Tat Cyanamid aufgefunden, und zwar in einem Betrage von 80 % der auf Grund der obigen Gleichung berechneten Menge.

Der Nachweis des letzteren geschah durch wiederholtes Ausschütteln der bei der Farbstoffdarstellung erhaltenen ätherischen Mutterlauge mit Wasser und Fällen der vereinigten Extrakte mit Silbernitrat bei Gegenwart von Ammoniak. Der dicke, gelbe Niederschlag von Cyanamidsilber wurde getrocknet und zur Wägung gebracht.

Es wurde beispielsweise folgendermaßen verfahren:

Nachdem aus 20 g Anilin und der nötigen Menge Pyridin und Bromcyan der Farbstoff dargestellt worden war (s. w. u.), wurde die nach dem guten Auswaschen desselben resultierende, ätherische Mutterlauge zu 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm davon wurden im Scheidetrichter so lange mehrmals mit je 200 ccm Wasser durchgeschüttelt, bis mit $AgNO_3$ keine Trübung mehr erhalten wurde. Die vereinigten wäßrigen Auszüge wurden mit Silbernitratlösung und konzentriertem Ammoniak versetzt. Das als voluminöser, gelber Niederschlag ausfallende Cyanamidsilber wurde, nachdem es vorher noch mehrmals mit konzentriertem Ammoniak zwecks Entfernung von etwas beigemengtem Bromsilber ausgekocht worden war, abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Aus 100 ccm der ätherischen Lösung, enthaltend $^1/_5$ des Gesamtbetrags an Cyanamid, wurden so 4,43 g Cyanamidsilber gewonnen, entsprechend nahezu 80 % der berechneten Menge (5,55 g).

Wenn man in Betracht zieht, daß einerseits das Cyanamid auf die angegebene Weise der ätherischen Lösung nur schwer vollkommen entzogen werden kann, und daß es anderer-

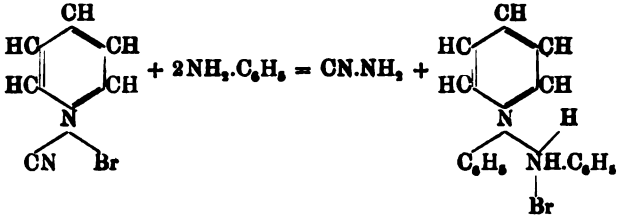
Digitized by Google

seits durch Polymerisation leicht in Dicyandiamid übergeht, das der Fällung mit Silbernitrat entgeht, weil es ein leicht lösliches Silbersalz bildet, so wird man annehmen können, daß die Cyanamidbildung ebenfalls quantitativ im Sinne der angenommenen Gleichung erfolgt.

Versuche zur Ermittelung der Konstitution des Körpers $C_{17}H_{17}N_2Br$.

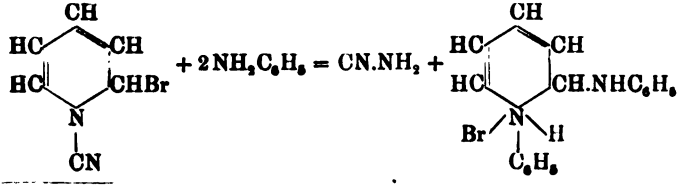
Auf Grund der im vorstehenden als richtig bewiesenen Bildungsgleichung ergaben sich drei Möglichkeiten für die Struktur des Farbstoffs.

Die zunächstliegende war die, daß die Umsetzung nach dem Schema:



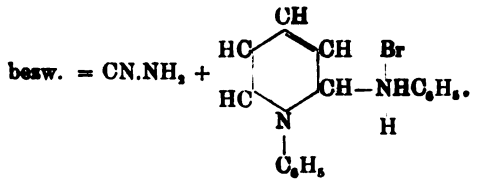
erfolgt. Dagegen läßt sich jedoch folgendes einwenden:

1. entbehrt ein so aufgebauter Körper aller Analogie mit bekannten Verbindungen und
2. ist nicht recht einzusehen, warum dann in dem Falle, wo beide α-Kohlenstoffatome des Pyridins substituiert sind, keine Farbstoffbildung erzielt werden konnte. Verwendet man nämlich an Stelle des Pyridins α-Picolin, so erfolgt noch glatte Reaktion; dieselbe bleibt jedoch aus beim Collidin.[1]) Daraus kann man wohl folgern, daß bei der Bildung der Farbstoffe eines der beiden α-Kohlenstoffatome in irgend welcher Weise beteiligt sein wird. Diesem Umstand tragen folgende Möglichkeiten Rechnung:



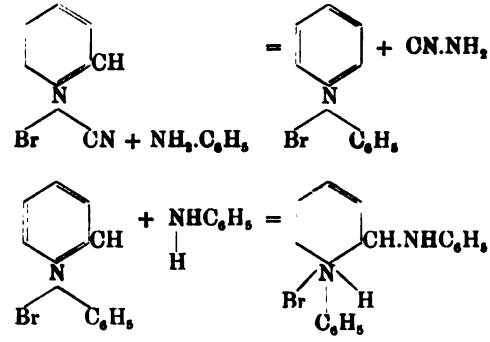
[1]) Ein Versuch mit α,α'-Lutidin konnte wegen mangelnden Materials noch nicht ausgeführt werden.

Digitized by Google



Demnach müßte sich das Additionsprodukt von Bromcyan an Pyridin erst in die stabile Form umgelagert haben, ehe der Austritt von Cyanamid und Bromwasserstoffsäure erfolgte. Auch diese Annahme besitzt nur geringe Wahrscheinlichkeit, weil die Farbstoffbildung, bei der ja so wie so schon verschiedene Reaktionen kurz hintereinander verlaufen, fast momentan von statten geht, was bei Annahme von noch einer neuen Phase nicht gut der Fall sein könnte.

Es bleibt sonach als letzte und wahrscheinlichste Annahme die folgende übrig:



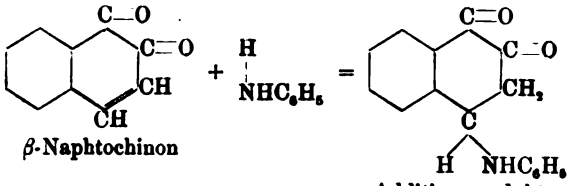
Hiernach müßte sich zunächst ein Phenylpyridoniumbromid gebildet haben, worauf sich an die Stickstoffdoppelbindung ein zweites Molekül des Amins anlagert.

Das Phenylpyridoniumbromid würde sich dann ähnlich verhalten, wie gewisse wahre Chinone, bei denen die Einführung von Aminresten nach der Ansicht Kehrmanns[1]) in ganz analoger Weise erfolgt, nur geht bei diesen die Reaktion noch einen Schritt weiter, indem durch Oxydation Wasserstoff abgespalten wird, z. B.:

[1]) Ber. 31, 978.

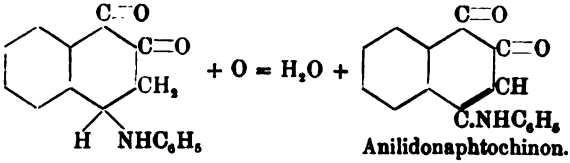
Digitized by Google

a)



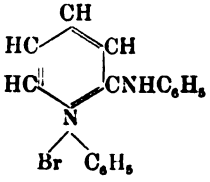
β-Naphtochinon — Additionsprodukt

b)



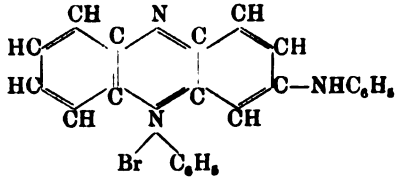
Anilidonaphtochinon.

Es lag natürlich nahe, eine solche Wasserstoffabspaltung auch bei der Bildung der neuen Farbstoffe anzunehmen, umsomehr als dadurch eine vollständige Analogie mit den von Kehrmann als Monaminoalphylphenazoniumsalze [1]) erkannten Aposafraninfarbstoffen hergestellt worden wäre, wie aus der Gegenüberstellung der bezüglichen Strukturformeln ohne weiteres erhellt:



α-Anilidophenyl-pyridoniumbromid

und



Anilidophenyl-phenazoniumbromid.

Diese Ansicht, soviel sie auch für sich hat — erklärt sie doch den Farbstoffcharakter in ungezwungener Weise, — mußte jedoch aus folgenden Gründen wieder aufgegeben werden:

Wie schon mitgeteilt, vollzieht sich sowohl die Farbstoff- als auch die Cyanamidbildung quantitativ. Letzteres könnte jedoch kaum der Fall sein, wenn Wasserstoff abgespalten würde, da dieser ohne Zweifel irgend welche Reduktion des Cyanamids — sei es zu Methylendiamin, sei es zu Methylamin

[1]) Ber. 30, 2630; 31, 977.

Digitized by Google

und Ammoniak — bewirken würde, wonach in maximo $^2/_3$ des Cyanamids hätten intakt bleiben können.

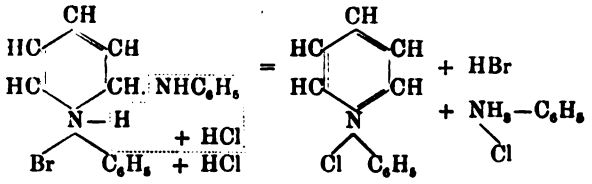
Der andere, und hauptsächlichste Grund ist das Ergebnis der im folgenden näher beschriebenen Spaltungsversuche.

A) Spaltung des Anilinfarbstoffs mit konzentrierter Salzsäure.

15 g Farbstoff wurden im geschlossenen Rohr mit konzentrierter Salzsäure 3 Stunden lang auf 160° erhitzt. Es war eine vollständig klare, rötlich gefärbte Flüssigkeit entstanden. Da auf Grund der zunächst angenommenen Strukturformel:

das Auftreten von Phenol, Pyridin und Anilin zu erwarten war, wurde der Rohrinhalt nach vorherigem Übersättigen mit Alkali der Dampfdestillation unterworfen. Dabei gingen beträchtliche Mengen Anilin über, jedoch kein Pyridin, wie vermittelst Bromcyan leicht festzustellen war. (Man kann nämlich die Farbstoffbildung direkt als sehr gute Reaktion auf das gleichzeitige Vorhandensein von Pyridin- und Aminbasen verwenden.) Bei der Prüfung des Kolbeninhalts auf Phenol wurde keine Spur davon vorgefunden, wohl aber hatte sich eine schmierige, schwarze Masse ausgeschieden, die beim Erkalten fest wurde und sich zu einem schwarzen, metallisch grün glänzenden Pulver zerreiben ließ. Der Körper besaß basischen Charakter, denn er löste sich zum größten Teil unter Hinterlassung kohliger Massen in Salzsäure auf. Das Verhalten dieses Körpers, sowie die alleinige Abspaltung von Anilin aus dem Farbstoff führten nunmehr auf den Gedanken, daß die konzentrierte Salzsäure im Sinne des Schemas:

Digitized by Google



gewirkt habe. Hiernach mußte der entstandene Körper das bislang noch unbekannt gebliebene Phenylpyridoniumchlorid sein. Von diesem war aber a priori zu vermuten, daß es eine gewisse Analogie mit den von Kehrmann[1]) durch systematischen Abbau von einfachen Safraninen und Aposafraninen zuerst dargestellten Alphylphenazoniumsalzen aufweisen werde.

Die letzteren besitzen folgende allgemeine Eigenschaften: Sie sind in Wasser leicht löslich. Die Chloride bilden mit Platinchlorid, Goldchlorid, Chromsäure, Quecksilberchlorid und Ferrichlorid schwer lösliche, meist gut kristallisierende Doppelverbindungen. Besonders charakteristisch sind die Eisenchloriddoppelsalze, die nach der Formel $R.Cl + FeCl_3$ zusammengesetzt sind, und sich wegen ihrer Unlöslichkeit in kaltem Alkohol und Eisessig, in Salzsäure und überschüssiger Ferrichloridlösung zur Isolierung und Reinigung der Azoniumverbindungen gut eignen.

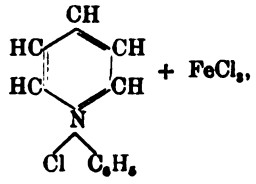
Daraufhin wurde nun die salzsaure Lösung der erwähnten Base mit einer konzentrierten Lösung von Ferrichlorid versetzt. Es schied sich ein gelber Niederschlag aus, der durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt werden konnte. Die Menge des so erhaltenen Körpers war jedoch nur sehr gering. Es wurde deshalb der Spaltungsversuch mit einer neuen Menge des Farbstoffs (15 g) wiederholt, nur mit dem Unterschied, daß jetzt sogleich der Rohrinhalt in eine konzentrierte Eisenchloridlösung (100 g $FeCl_3$, 50 ccm H_2O) einfließen gelassen wurde. Es entstand ein dicker gelber Brei, der nach dem Absaugen und mehrmaligem Auswaschen mit kaltem Eisessig eine zitronenfarbene Masse darstellte. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wurden glänzende, gelbe, sehr weiche Kristallblätter vom Schmelzp. 158° erhalten. Der Körper ist sehr

[1]) Ber. 29, 2316, 2967.

Digitized by Google

leicht löslich in Wasser und heißem Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sowie in konzentrierter Ferrichloridlösung. Er verhält sich also ganz analog wie das entsprechende Phenylphenazoniumferrichloriddoppelsalz.[1]) Die Analyse bestätigte die Erwartung, daß er aus dem

Ferrichloriddoppelsalz des Phenylpyridoniumchlorids,



bestand.

Eisenbestimmung.

Dieselbe wurde — in Analogie zu den Eisenbestimmungen Kehrmanns bei den Phenylphenazoniumferrichloriddoppelsalzen — in der Weise ausgeführt, daß eine gewogene Menge der bei 110° getrockneten Substanz in wenig Wasser gelöst und dann mit Ammoniumkarbonat bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion versetzt wurde. Das ausgefällte Eisenkarbonat wurde in bekannter Weise weiter behandelt.

0,2755 g Substanz gaben 0,0620 g Fe_2O_3.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}NCl + FeCl_3$:	Gefunden:
Fe	15,80	15,76 %.

Das so erhaltene Phenylpyridoniumferrichloriddoppelsalz wurde weiterhin zu folgenden Versuchen benutzt:

Platinchlordoppelsalz, $(C_6H_5N.C_6H_5)_2PtCl_6$.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung des Eisenchloriddoppelsalzes wurde mit Natronlauge gerade neutralisiert, worauf zu dem Filtrat vom abgeschiedenen Eisenoxydhydrat etwas Salzsäure gegeben wurde. Auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zu der so erhaltenen Lösung von Phenylpyridoniumchlorid kristallisierte nach wenigen Augenblicken

[1]) Ber. 29, 2316.

Digitized by Google

das Chloroplatinat in glänzenden, gelben Nadeln aus. Sie sind schwer löslich in Wasser und zersetzen sich bei 206°.

0,2216 g Substanz gaben 0,06 g Pt.

	Berechnet für $(C_{11}H_{10}NCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	27,06	27,08 %.

Goldchlordoppelsalz, $(C_5H_5N.C_6H_5)AuCl_4$.

Es wurde auf dieselbe Weise wie das Platinsalz mittelst Goldchlorid erhalten. Bildet schwachgelbe, mikroskopische Nädelchen vom Schmelzp. 182°.

I. 0,1616 g Substanz gaben 0,0642 g Au.
II. 0,2656 g Substanz gaben 0,105 g Au.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}NAuCl_4$:	Gefunden: I.	II.
Au	39,82	39,72	39,64 %.

Chromat, $(C_5H_5N.C_6H_5)_2.Cr_2O_7$.

Es fiel in orangefarbenen glänzenden Blättchen aus, als eine Lösung von Phenylpyridoniumchlorid mit Chromsäure bezw. Kaliumbichromat versetzt wurde. Schmelzp. 123°. Bläht sich beim Erhitzen enorm auf.

I. 0,1296 g Substanz gaben 0,0372 g Cr_2O_3.
II. 0,3168 g Substanz gaben 0,0911 g Cr_2O_3.

	Berechnet für $(C_{11}H_{10}N)_2Cr_2O_7$:	Gefunden: I.	II.
Cr_2O_3	28,80	28,71	28,75 %.

Im Anschluß hieran sei noch kurz das Quecksilberdoppelsalz und das ferrocyanwasserstoffsaure Salz des Phenylpyridoniums erwähnt. Ersteres bildet weiße, irisierende Blättchen, letzteres einen kristallinischen, hellgelben Niederschlag. Analysen wurden davon nicht gemacht.

Einwirkung von Brom auf den Anilinfarbstoff.

Der Versuch wurde in der Absicht unternommen, zu Bromderivaten zu gelangen. Als jedoch die Eisessiglösung des Farbstoffs mit zwei Atomen Brom versetzt wurde, machte

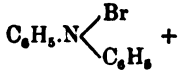
Digitized by Google

sich nur geringe Entfärbung der anfangs tiefroten Flüssigkeit bemerkbar. Dieselbe erreichte ihr Maximum erst, als 6 Atome Brom zugefügt worden waren. Nach kurzem Aufkochen erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei langer, weißer Nadeln, die durch Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig leicht zu reinigen waren und dann scharf bei 120° schmolzen. Durch diesen Schmelzpunkt, sowie auch durch seine übrigen Eigenschaften — Löslichkeit in Alkohol und Äther — bewies der Körper seine Identität mit Tribromanilin.

Um letzteres vollständig aus der Mutterlauge zu entfernen, wurde diese mit viel Wasser verdünnt, wobei es in weißen Flocken ausfiel. Das Filtrat davon wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb eine zähflüssige, etwas braun gefärbte, in Wasser sehr leicht lösliche Masse. Da jetzt in derselben Phenylpyridoniumbromid zu vermuten war, wurde sie mit wenig Wasser aufgenommen und in eine konzentrierte Ferrichloridlösung einfließen gelassen. Sofort schied sich ein dicker, orangefarbener Brei ab, der durch Umkristallisieren aus Eisessig leicht in glänzenden, sehr weichen, unter dem Mikroskop bernsteingelb erscheinenden Blättchen erhalten werden konnte. Sie schmelzen bei 123° und sind sehr leicht löslich in Wasser und heißem Eisessig, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Die Analyse stimmte auf das erwartete

Ferrichloriddoppelsalz des Phenylpyridoniumbromids,



Fe-Bestimmung.

0,2980 g Substanz gaben 0,0598 g Fe_2O_3.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}NBr, FeCl_3$:	Gefunden:
Fe	14,05	14,05 %.

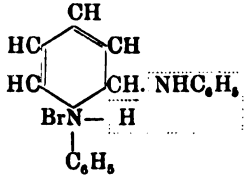
Verhalten des Anilinfarbstoffs beim Erhitzen.

Etwa 10 g des Körpers wurden in einer kleinen Retorte im Ölbad längere Zeit auf 190°—200° erhitzt. Bei ca. 185°

Digitized by Google

destillierten beträchtliche Mengen einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit über, die stark nach Pyridin roch, aber der Hauptsache nach aus Anilin bestand. Das Vorhandensein der genannten Basen konnte durch einige Tropfen ätherischer Bromcyanlösung leicht nachgewiesen werden, indem der ursprüngliche Farbstoff regeneriert wurde. Der Retortenrückstand war eine tiefschwarze, pechartige Masse, aus der sich vorläufig noch kein kristallisierter Körper gewinnen ließ.

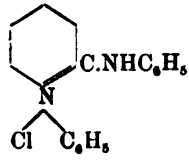
Die leichte Abspaltbarkeit von Anilin steht in gutem Einklang mit der angenommenen Konstitutionsformel:



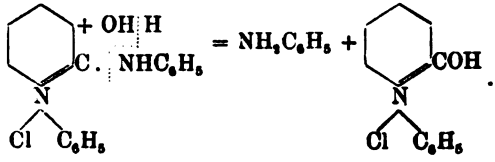
Das Pyridin dürfte von einer weiteren Zersetzung des als intermediär entstanden zu denkenden Phenylpyridoniumbromids herrühren.

Aus den im vorstehenden mitgeteilten Versuchsresultaten ergibt sich nunmehr für die Beantwortung der Frage nach der Konstitution der Farbstoffe folgendes:

Angenommen, dieselben besäßen zwei Wasserstoffatome weniger, so daß ihnen die Struktur



zukäme, dann müßte bei der Spaltung ein α-Oxyphenylpyridoniumchlorid entstehen gemäß der Gleichung:



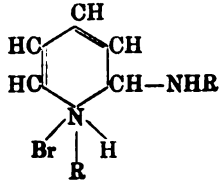
Nun geht aber aus den Analysen der erhaltenen Salze klar hervor, daß dies nicht der Fall ist; denn es würde z. B.

Digitized by Google

für das Goldchloriddoppelsalz, falls wirklich der sauerstoffhaltige Körper vorläge, die Berechnung 38,26 % Au erfordern, während die gefundenen Werte — 39,72 % und 39,64 % — gut auf den sauerstofffreien stimmen. Dasselbe gilt von den anderen analysierten Salzen. — Ein zweiter Grund, der dagegen spricht, ist die oben erwähnte leichte Abspaltbarkeit von Anilin beim bloßen Erhitzen.

Übrigens besaß a priori die Annahme, daß ein sauerstoffhaltiger Körper bei der Spaltung entstehe, schon deswegen keine sehr große Wahrscheinlichkeit, weil ein solcher Körper, in Analogie zu den Aposafranonen, hätte Farbstoffcharakter besitzen müssen. Dies ist jedoch keineswegs der Fall.

Somit bleibt, nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen, vorläufig nichts weiter übrig, als anzunehmen, daß die Konstitution der Farbstoffe am besten durch die allgemeine Formel:



ausgedrückt wird. Daß Körper von dieser Konstitution chromophoren Charakter haben, ist übrigens nicht weiter auffallend, nachdem uns die Untersuchungen von Hinsberg und Otto Fischer[1]) mit gewissen Chinoxalinfarbstoffen bekannt gemacht haben, die ebenfalls als Dihydroderivate cyklischer Basen anzusprechen sind.

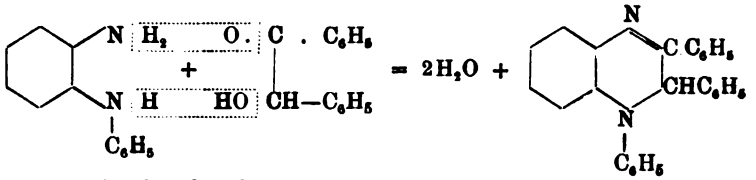
Läßt man nämlich α-Ketonalkohole auf aromatische o-Diamine bezw. deren n-Monoalkyl- oder Monoalphylderivate einwirken, so entstehen — bei Vermeidung von Oxydation durch den Luftsauerstoff — intensiv gelb gefärbte Körper, deren Lösungen stark grün fluoreszieren.

Schmilzt man z. B. o-Amidodiphenylamin mit Benzoïn zusammen, so entsteht ein derartiger Chinoxalinfarbstoff im Sinne des Schemas:

---

[1]) Ber. 24, 719.

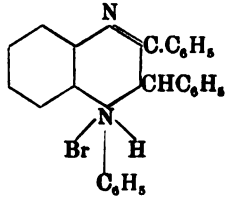
Digitized by Google



o-Amidodiphenylamin

n-α β-Triphenyldihydrochinoxalin.

In Gestalt des Hydrobromids würde diesem Körper die Struktur



zukommen, die eine weitgehende Analogie aufweist mit der für die Pyridinfarbstoffe aufgestellten Konstitutionsformel. —

Daß diese letztere die einzig mögliche sei, soll trotzdem noch keineswegs behauptet werden, da immerhin auch die anderen in Betracht gezogenen Strukturformeln einen gewissen, wenn auch viel geringeren Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen.

Zur völligen Aufklärung der Konstitution werden daher weitere Untersuchungen, mit denen schon begonnen worden ist, in erster Linie die Stellung der Alphylamidogruppe im Molekül des Farbstoffs einwandsfrei festzulegen haben.

Trotz dieses noch nicht genügend geklärten Punktes sei es mir jedoch gestattet, bei der folgenden Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der neuen Farbstoffe, diese im Sinne der angegebenen Strukturformel bezeichnen zu dürfen, wonach sie als α-Alphylaminoderivate von Alphyldihydropyridoniumsalzen erscheinen.

Darstellung und Eigenschaften der Farbstoffe.

Die Darstellung geschieht ganz allgemein so, daß, entsprechend der oben dargelegten Bildungsgleichung, zu zwei Molekülen des Amins und einem Molekül Pyridin — an Stelle dieses können auch gewisse Derivate desselben verwendet

Digitized by Google

werden — in Gegenwart eines entsprechenden Verdünnungsmittels ein Molekül Bromcyan bezw. Chlorcyan in Form einer Lösung hinzugefügt wird. Eventuell ist dabei zu kühlen oder in gewissen Fällen etwas zu erwärmen.

Die Farbstoffe entstehen in der Regel sofort, und zwar in vorzüglicher Ausbeute und nahezu chemisch rein. Dank ihrer fast durchweg vortrefflichen Kristallisationsfähigkeit können sie leicht gereinigt werden.

Für den Fall, daß Amine zur Verwendung kommen, die saure salzbildende Gruppen — Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfogruppen — enthalten, bedient man sich zweckmäßig der Alkalisalze. Durch Ansäuern oder Aussalzen können die Farbstoffe leicht gewonnen werden.

An Stelle der freien Amin- und Pyridinbasen lassen sich auch deren Salze verwenden. In diesem Falle wird die Reaktion durch Hinzufügen eines säurebindenden Mittels (Natronlauge, Sodalösung usw.) begünstigt bezw. überhaupt erst ausgelöst.

Von Wichtigkeit ist ferner der Umstand, daß sich die Herstellung des Halogencyans in einfacher Weise mit seiner Weiterverarbeitung auf die Farbstoffe verbinden läßt, indem man, ohne es erst als solches zu isolieren, sogleich seine nach den Angaben von Scholl[1]) und Hantzsch[2]) hergestellten wäßrigen Lösungen verwendet.

Bezüglich der allgemeinen Eigenschaften der neuen Farbkörper ist zu sagen, daß sie fast durchweg schwer löslich in Wasser sind, viel leichter dagegen in warmem Alkohol und Eisessig, sowie in Pyridin.

Versetzt man die alkoholischen Lösungen mit alkoholischem Ammoniak, so schlägt die Farbe nach Gelb um, und beim nachfolgenden Versetzen mit Wasser fallen dann die entsprechenden Azoniumbasen in Form eines amorphen, hellgelben, sich rasch dunkel färbenden Niederschlags aus. Durch Behandeln desselben mit allen möglichen Säuren lassen sich die verschiedenartigsten Pyridoniumsalze leicht gewinnen. Auf diese Weise wurden die Sulfate, Nitrate, Hydrochloride, Acetate usw. von den meisten der im folgenden beschriebenen

[1]) Ber. 28, 1823. [2]) Das. 28, 2471.

Digitized by Google

Farbstoffe hergestellt, ohne daß dieselben indessen bislang einer näheren Untersuchung bezw. Analyse unterworfen werden konnten.

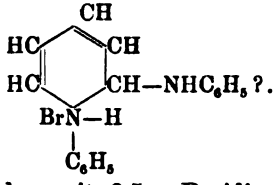
Gibt man zu den alkoholischen Lösungen der Farbstoffe Jod-Jodwasserstoffsäure, so fallen schwere, kristallinische, dunkel gefärbte Niederschläge aus, die jedenfalls aus den Perjodiden der betreffenden Pyridoniumbasen bestehen.

Zu erwähnen ist noch, daß die meisten der neuen Körper nahezu farblos von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen werden, aus der sie beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen.

Im folgenden sollen nunmehr einige spezielle Beispiele angeführt werden.

I. Farbstoff aus Anilin, Pyridin und Bromcyan.

α-Anilido-phenyl-dihydropyridoniumbromid,



20 g Anilin werden mit 8,5 g Pyridin in 100 ccm Äther gelöst. Dazu wird eine Lösung von 11,5 g Bromcyan in 50 ccm Äther unter Rühren und Wasserkühlung gegeben. Nach wenigen Augenblicken erstarrt der Kolbeninhalt zu einem scharlachroten Brei mikroskopischer Nädelchen, die sich nach dem Absaugen und Waschen mit Äther dunkler färben und schon nahezu rein sind. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkristallisieren aus Eisessig. Man erhält 34 g, während die Theorie 35,3 g erfordert; die Ausbeute beträgt sonach 96 %.

Der Körper bildet violettrote Nadeln vom Schmelzp. 162°, die sich beim Stehen mit überschüssigem Lösungsmittel in glänzende, rubinrote, im reflektierten Licht stahlblaue Würfel umlagern.

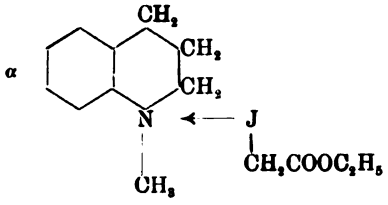
Aus der ätherischen Mutterlauge kristallisieren allmählich noch geringe Mengen des Farbstoffs in Form blutroter, goldglänzender Nädelchen aus, die zwar ebenfalls bei 162°

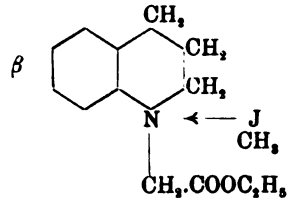
Digitized by Google

schmelzen, aber ein total verschiedenes Aussehen gegenüber den zuerst erhaltenen, würfelförmigen Kristallen zeigen.

Es wäre nicht undenkbar, daß hier zwei stereoisomere Gebilde vorliegen, die sich vom fünfwertigen Stickstoff ableiten. Derartige Fälle räumlicher Isomerie sind ja schon verschiedene bekannt, und zwar vor allem durch die Untersuchungen von Wedekind. Es gelang z. B. diesem Forscher, das Benzyl-allyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid in zwei isomeren Formen zu isolieren.[1]) Ein weiterer solcher Isomeriefall wurde von ihm auch bei einer ringförmigen Verbindung konstatiert.

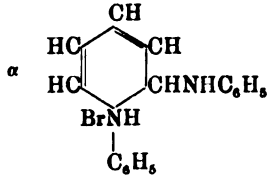
Als er nämlich einerseits N-Methyltetrahydrochinolin mit Jodessigsäureäthylester[2]) und andererseits Tetrahydrochinolin-N-Essigsäureäthylester mit Jodmethyl kombinierte:



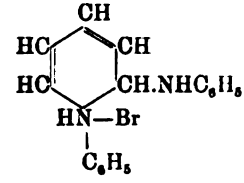


erhielt er zwei durch Schmelzpunkt und Kristallform sich unterscheidende isomere Tetrahydrochinolinium-N-methylessigsäureesterjodide.

In Analogie hierzu könnte man vermuten, daß die beiden kristallographisch verschiedenen Formen des Anilidophenyldihydropyridoniumbromids, schematisch dargestellt, die Formeln:



und



besitzen.

Ein exakter Beweis hat sich aber hierfür bislang noch nicht beibringen lassen. Es muß jedoch erwähnt werden, daß auch bei einigen anderen Farbstoffen zweierlei Kristallformen beobachtet wurden.

---

[1]) Ber. **32**, 518. [2]) Das. **32**, 527.

Digitized by Google

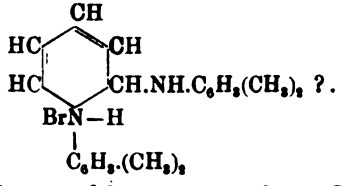
Was die übrigen Eigenschaften des Anilinfarbstoffs anbelangt, so ist er schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol und Eisessig.

Er färbt Seide im alkoholischen, schwach sauren Bade orangefarben an mit grüngelber Fluorescenz.

Die Analysenresultate sind bereits mitgeteilt worden.

II. Farbstoff aus m-Xylidin, Pyridin und Bromcyan.

α-2,4-Dimethylphenylamino-dimethylphenyl-dihydropyridoniumbromid,



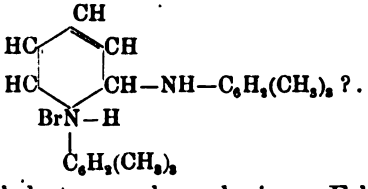
Die Darstellung erfolgt ganz analog. Bildet rote, bläulich schimmernde Nadeln vom Schmelzp. 153°. Färbt sich beim Erhitzen über 100° hell scharlachrot. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol und Eisessig. Färbt Seide orange, aber etwas rotstichiger als der vorige Körper.

0,1248 g Substanz gaben 8,15 ccm N bei 24° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{25}N_2Br$:	Gefunden:
N	7,29	7,30 %.

III. Farbstoff aus ψ-Cumidin.

α-1,3,4-Trimethylphenylamino-trimethylphenyl-dihydropyridoniumbromid,



Bildet dunkelrote, nach vorherigem Erhitzen auf 100° scharlachrote Nadeln vom Schmelzp. 158°. Löslichkeitsverhältnisse analog wie bei den beschriebenen Farbstoffen. Färbt Seide im alkoholischen Bade leuchtend orange.

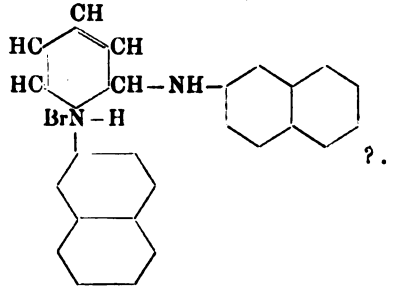
Digitized by Google

0,1855 g Substanz gaben 0,3296 g CO_2 und 0,0901 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_2Br$:	Gefunden:
C	66,78	66,33 %
H	7,08	7,39 „.

IV. Farbstoff aus β-Naphtylamin.

α-β-Naphtylamino-β-naphtyl-dihydropyridoniumbromid,



?.

28,6 g Naphtylamin und 7,9 g Pyridin werden in so viel verdünnter Salzsäure gelöst, daß schwach saure Reaktion vorhanden ist. Dazu gibt man eine wäßrige Lösung von 10,6 g Bromcyan.

Die klare, schwach rötliche Flüssigkeit wird dann bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion mit Natronlauge versetzt, wobei der Farbstoff sofort in amorphem Zustande ausfällt. Er ist schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Eisessig und kristallisiert aus letzterem in braunroten glänzenden, bisweilen auch in blaugrünen kurzen Prismen vom Schmelzp. 182°. Färbt die tierische Faser im alkoholischen Bade rosenrot an mit gelbroter Fluorescenz.

Will man den Farbstoff sofort in schönen Kristallen und nahezu chemisch rein gewinnen, so verfährt man so, daß man das β-Naphtylamin in der ca. 25fachen Menge absoluten Alkohols und der äquivalenten Menge Pyridin heiß löst und dazu das nötige Bromcyan in Eisessig gelöst hinzufügt. Beim Erkalten kristallisiert dann der Körper aus der tiefroten Flüssigkeit in prachtvoll blaugrün glänzenden Nadeln aus.

0,3262 g Substanz gaben bei 19° und 755 mm 19,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{25}H_{21}N_2Br$:	Gefunden:
N	6,54	6,69 %.

Digitized by Google

Spaltung des α-β-Naphtylamino-β-naphtyl-dihydropyridoniumbromids.

Nach vierstündigem Erhitzen des Farbstoffs mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 160°—170° befand sich in letzterem ein weißer Kristallbrei, der abgesaugt und mit etwas kaltem Wasser gewaschen wurde.

Durch Behandeln desselben mit Alkali und Umkristallisieren der abgeschiedenen freien Base aus heißem Wasser wurden weiße Blättchen erhalten. Sie bestanden aus β-Naphtylamin, das mit etwas Bromcyan und Pyridin leicht wieder in den ursprünglichen Körper zurückverwandelt werden konnte. —

Das Filtrat von dem salzsauren Naphtylamin wurde eingedampft. Es resultierte eine aus glänzenden Blättchen bestehende Kristallmasse. Diese wurde mit der eben ausreichenden Menge absoluten Alkohols in Lösung gebracht und dann mit einer konzentrierten Ferrichloridlösung versetzt. Es entstand ein dicker braunroter Niederschlag, der aus heißem Eisessig mehrmals umkristallisiert wurde. Hierbei resultierten glänzende, braunrote, weiche, lanzettförmige Blättchen vom Schmelzp. 130°. Sie bestanden aus dem

Ferrichloriddoppelsalz des β-Naphtylpyridoniumchlorids,

$$\left(C_5H_5N\begin{matrix}Cl\\ C_{10}H_7\ (\beta)\end{matrix}\right)FeCl_3.$$

Fe-Bestimmung.

0,3365 g Substanz gaben 0,0661 g Fe_2O_3.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}NFeCl_4$:	Gefunden:
Fe	13,87	13,75 %.

Das Eisenchloriddoppelsalz wurde weiterhin zur Gewinnung folgender Körper verwendet:

Platinchloriddoppelsalz,

$$\left(C_5H_5N\begin{matrix}Cl\\ C_{10}H_4\ (\beta)\end{matrix}\right)_2PtCl_4.$$

Zur Darstellung desselben wurden einige Gramm des $FeCl_3$-Doppelsalzes in wenig Wasser gelöst, und Natronlauge

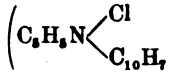
Digitized by Google

bis zur eben eintretenden alkalischen Reaktion zugegeben. Die vom $Fe(OH)_3$ abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit etwas Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Der alsbald ausfallende gelbe Niederschlag bildete nach dem Umkristallisieren aus Salzsäure mikroskopische, schwach gelbe Nädelchen. Schmelzp. 194° u. Z.

0,2010 g Substanz gaben 0,0472 g Pt.

	Berechnet für $C_{30}H_{24}N_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	23,76	23,48 %.

Goldchlordoppelsalz,

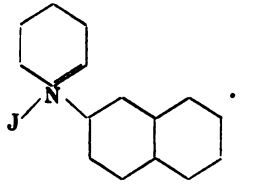


Darstellung analog der des Platindoppelsalzes mittelst $HAuCl_4$. Hochgelber, kristallinischer Niederschlag. Schmelzpunkt 203°.

0,2655 g Substanz gaben 0,0956 g Au.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}NAuCl_4$:	Gefunden:
Au	36,16	36,01 %.

β-Naphtylpyridoniumjodid,



Die durch Ausfällen des Eisens aus dem Ferrichloriddoppelsalz erhaltene Lösung von β-Naphtylpyridoniumchlorid wurde durch Eindampfen konzentriert und mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung im Überschuß versetzt. Die Flüssigkeit erstarrte zu einem Brei feiner, farbloser Nädelchen, die aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Sie färben sich beim Aufbewahren schwach gelb. Schmelzp. 201°.

Der Körper ist leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

N-Bestimmung.

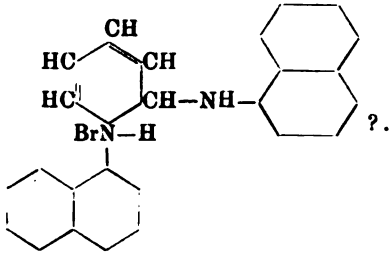
0,3347 g Substanz gaben 12,1 ccm N bei 15° und 758 mm.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{15}H_{12}NJ$:	Gefunden:
N	4,22	4,22 %.

V. Farbstoff aus α-Naphtylamin.

α-α-Naphtylamino-α-naphtyl-dihydropyridoniumbromid,



?.

Darstellung analog der des Anilin- oder auch des β-Naphtylaminfarbstoffs. Der Körper bildet metallisch grün glänzende Prismen vom Schmelzp. 158°. Färbt ebenfalls rosa, jedoch mit keiner so schönen Nuance wie der β-Körper.

0,2021 g Substanz gaben bei 21° und 757 mm 11,8 ccm N.

	Berechnet für $C_{25}H_{21}N_2Br$:	Gefunden:
N	6,54	6,62 %.

Spaltung des Farbstoffs.

Dieselbe wurde auf die schon mehrfach beschriebene Weise vorgenommen.

Es entstand einerseits α-Naphtylaminchlorhydrat, andererseits α-Naphtylpyridoniumchlorid, das in Form des Eisendoppelsalzes:

$$\left(C_5H_5N\begin{matrix}Cl\\ C_{10}H_7\ (\alpha)\end{matrix}\right)FeCl_3$$

isoliert wurde. Da das letztere in Wasser äußerst leicht löslich ist, so müssen bei seiner Darstellung möglichst konzentrierte Lösungen verwendet werden. Es bildet gelbe, sehr weiche Blättchen vom Schmelzp. 119°—120°.

0,3182 g Substanz gaben 0,0636 g Fe_2O_3.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}NFeCl_4$:	Gefunden:
Fe	13,87	13,99 %.

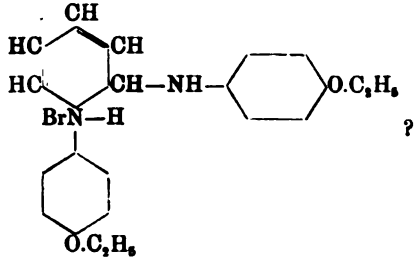
Digitized by Google

Das Platin- und das Goldchloriddoppelsalz wurden auf bekannte Weise als hellgelbe, kristallinische Körper gewonnen.

Das Pikrat bildet zitronengelbe feine Nädelchen, die bei 175° zu sintern beginnen und bei 192°—193° schmelzen.

VI. Farbstoff aus p-Phenetidin.

α-p-Äthoxyphenylamino-p-äthoxyphenyl-dihydropyridoniumbromid,



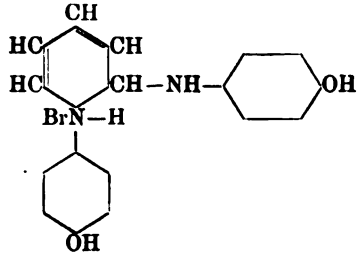
Die Darstellung geschieht wie bei dem Anilinkörper. Der Farbstoff bildet entweder lange, feine, violettschwarze Nadeln oder blauviolette Prismen vom Schmelzp. 143°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Eisessig. Färbt sehr schön rosa.

0,2409 g Substanz gaben bei 23° und 752 mm 15,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{21}H_{23}N_2O_2Br$:	Gefunden:
N	6,78	6,99 %.

VII. Farbstoff aus p-Amidophenol.

α-p-Oxyphenylamino-p-oxyphenyldihydropyridoniumbromid,



Digitized by Google

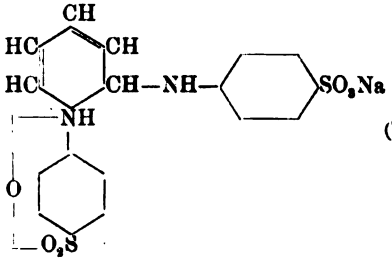
11 g p-Amidophenol, gelöst in 40 g Pyridin, werden mit einer konzentrierten ätherischen Lösung von 5,3 g Bromcyan versetzt. Der bisweilen als schmierige, aber intensiv metallisch grün glänzende Masse ausfallende Farbstoff kann durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt werden. Man erhält stahlblaue oder bisweilen auch metallisch grün glänzende kurze Prismen vom Schmelzp. 181°. Der Farbstoff ist ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig. Entsprechend seiner Phenolnatur löst er sich in wäßrigen Alkalien mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz von Essigsäure in Tiefrot umschlägt. In dem so erhaltenen Bade färbt er die tierische Faser sehr schön rosenrot an. Er besitzt auch eine beträchtliche Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser, doch hat er den großen Nachteil, durch längeres Kochen mit Wasser allmählich zersetzt zu werden, so daß die Färbungen wenig waschecht sind.

0,1701 g Substanz gaben bei 24° und 748 mm 12,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2O_2Br$:	Gefunden:
N	7,78	7,84 %.

VIII. Farbstoff aus Sulfanilsäure.

Natriumsalz des α-p-Sulfosäurephenylamino-phenyl-dihydropyridonium-p-sulfonsäurebetaïns,



(?).

100 g Sulfanilsäure werden mit 23,5 g Natriumhydrat und 23 g Pyridin in $^1/_2$ l Wasser gelöst. Ferner bereitet man sich eine Lösung von 31 g BrCN in der Weise, daß man zu 47 g Brom und $^1/_2$ l Eiswasser allmählich so viel einer konzentrierten Lösung von 20 g Cyankalium zusetzt, bis gerade Entfärbung eingetreten ist. — Beim Vermischen der beiden

Digitized by Google

Lösungen tritt sofort eine tief gelbrote Färbung auf, und nach wenigen Augenblicken scheidet sich ein dicker, aus feinen, hellroten, goldglänzenden Nädelchen bestehender Brei des Farbstoffs ab, der nach einiger Zeit abgesaugt und zur Reinigung mehrmals mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 112 g = ca. 90 %. — Wie die obige Formel angibt, ist der Körper bromfrei und ein Natriumsalz. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Ferner löst es sich leicht mit tiefgelber Farbe in Alkalien, vielleicht infolge Aufspaltung des Betaïnringes. Auf Zusatz von Mineralsäuren fällt die freie Farbstoffsäure als karmoisinroter, amorpher Niederschlag aus.

Das Natriumsalz enthält Kristallwasser. Trocknet man es nämlich bei ca. 140°, so färbt es sich tief schwarzviolett und behält diese Färbung im Exsikkator oder in gut verschlossenen Gefäßen bei. Sowie man es aber an die Luft bringt, färbt es sich binnen wenigen Augenblicken wieder hochrot, offenbar infolge Aufnahme von Kristallwasser aus der Luft.

Der Farbstoff färbt Seide im schwach sauren Bade orange an mit schwach grünlicher Fluorescenz. Doch sind die Färbungen ziemlich unbeständig gegen kochendes Wasser.

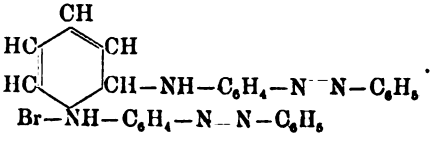
Analyse des Natriumsalzes.

I. 0,2026 g Substanz gaben 0,0326 g Na_2SO_4.
II. 0,1764 g Substanz gaben 0,0280 g Na_2SO_4.
III. 0,2838 g Substanz gaben 0,2459 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Na	S
$C_{17}H_{15}N_5O_6S_2Na$:	5,36	14,89 %
Gefunden:		
I.	5,22	—
II.	5,16	—
III.	—	14,46 %.

IX. Farbstoff aus Amidoazobenzol.

α-Benzolazophenylamino-benzolazophenyld-ihydropyridoniumbromid,



Digitized by Google

20 g Amidoazobenzol und 4 g Pyridin werden in 250 ccm absolutem Alkohol warm gelöst. Dazu gibt man allmählich unter Umschütteln eine Lösung von 5,3 g Bromcyan in ca. 20 ccm Eisessig. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald tiefrot und scheidet dann plötzlich den Farbstoff in Gestalt eines aus mikroskopischen, blaugrünen Nädelchen bestehenden Breis aus. —

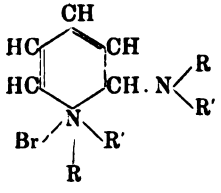
Der Körper existiert in zwei kristallographisch verschiedenen — vielleicht stereoisomeren — Modifikationen. Kocht man nämlich die blaugrünen Nädelchen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Eisessig, so lagern sie sich in bronzeglänzende Blättchen um, die unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht schwach gelb gefärbt erscheinen. Sie lösen sich mit tief violettroter Farbe in Eisessig und Alkohol und färben in dieser Lösung Seide heliotropfarben an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 159°.

0,1682 g Substanz gaben 22,55 ccm N bei 14° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{29}H_{25}N_6Br$:	Gefunden:
N	15,67	15,68 %.

Im Anschluß hieran soll noch kurz an einem Beispiel gezeigt werden, daß die Pyridin-Bromcyanreaktion auch auf sekundäre aromatische Amine anwendbar ist, obwohl die Konstitution der hierbei entstehenden Farbstoffe, sowie der Mechanismus der Umsetzung noch keiner näheren Untersuchung unterworfen wurde.

Nach Analogie der anderen Farbstoffe und auf Grund der ebenfalls beobachteten Abspaltung von Cyanamid kommt den Körpern vielleicht die Struktur



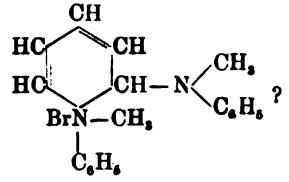
zu.

Stütze hierfür ist allerdings nur eine Stickstoffbestimmung des im folgenden beschriebenen einfachsten Vertreters dieser Gruppe.

Digitized by Google

Farbstoff aus Monomethylanilin, Pyridin und Bromcyan.

α-Methylphenylamido-methylphenyl-dihydropyridoniumbromid,



15 g Monomethylanilin und 5,6 g Pyridin werden in 50 ccm Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 7,4 g Bromcyan versetzt. Dabei fällt der Farbstoff meist zunächst in Gestalt einer zähflüssigen, prachtvoll metallisch blau und grün glänzenden Masse aus, die nach dem Abgießen der ätherischen Mutterlauge nach einiger Zeit erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Wasser ist sie leicht zu reinigen. Der Farbstoff bildet lange verfilzte rote Nadeln, die bei 139° zu einer karminroten, im reflektierten Licht stahlblauen Flüssigkeit schmelzen.

Dieser Körper ist schwer löslich in kaltem, sehr leicht dagegen in heißem Wasser — eine Eigenschaft, die auch den übrigen, analogen Körpern zukommt. Er löst sich ferner leicht in Alkohol und Eisessig, wenig in Äther. Er färbt die tierische Faser direkt sehr schön goldgelb an mit hellgrüner Fluorescenz und besitzt auch eine geringe Verwandtschaft zur Leinfaser. Leider ist er unbeständig gegen kochendes Wasser.

0,3627 g Substanz gaben bei 19° und 758 mm 23,9 ccm N.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Br$:	Gefunden:
N	7,86	7,57 %.

Außer den im vorstehenden beschriebenen Farbstoffen wurden mit gleicher Leichtigkeit noch eine ganze Reihe anderer erhalten, da die Reaktion auf eine große Zahl aromatischer primärer Amine und auch auf viele sekundäre anwendbar ist. — Nur dann, wenn der basische Charakter des

Digitized by Google

Amins durch saure Reste allzusehr herabgedrückt ist, erfolgt die Umsetzung schwieriger oder bleibt auch ganz aus. Letzteres ist z. B. der Fall beim Dinitranilin, beim Tribromanilin u. a.

Um einen gewissen Überblick über den Umfang der Reaktion zu geben, seien, außer den schon genannten, noch die hauptsächlichsten anderen Amine aufgeführt, mit denen ebenfalls Farbstoffe erhalten wurden, obgleich Näheres über die letzteren — bis auf die von ihnen hervorgerufenen Färbungen — noch nicht mitgeteilt werden kann.

A) Benzolderivate.

1. o-, m-, p-Toluidin 2. o-Xylidin 3. o-, p-Chloranilin 4. o-, m-, p-Nitranilin	orange.
5. o-Anisidin,	lachsrot, gelbrote Fluorescenz.
6. o-Amidophenol,	rosenrot.
7. Anthranilsäure,	scharlachrot, gelbgrüne Fluorescenz.
8. m- und p-Amidobenzoësäure 9. p-Amidobenzaldehyd	rot.
10. p-Amidosalicylsäure,	braun.
11. o-, m-, p-Phenylendiamin 12. m-Toluylendiamin	rot.
13. p-Amidodimethylanilin,	violett.
14. Äthylanilin,	goldgelb.
15. Benzylanilin,	reingelb, grüne Fluorescenz.
16. Dehydrothio-p-toluidin,	rot.

B) Naphtalinderivate.

1. Naphtionsäure 2. 2, 6-Naphtylaminsulfosäure	braunrot.
3. Amidonaphtol,	braun.
4. 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure,	violettrot.
5. 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure,	violett.
6. $\alpha\,\alpha'$-Naphtylendiamin,	violettbraun.

Digitized by Google

C) Amidoazokörper.

1. Amidoazotoluol,	heliotropfarben mit braunem Schimmer.

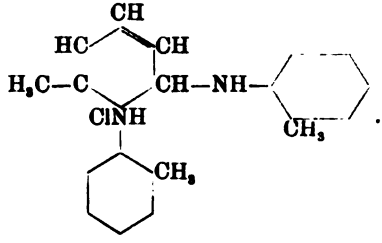
D) Benzidinderivate.

1. Benzidin,	fliederfarben.
2. Tolidin,	violettrot.
3. Dianisidin,	blauviolett.

Zum Schluß sei noch an einem Beispiel ausgeführt, daß, wie schon angedeutet, die Reaktion auch in der Weise variiert werden kann, daß gewisse Substitutionsprodukte des Pyridins zur Verwendung gelangen, z. B. die Picoline, und daß das Bromcyan durch Chlorcyan ersetzt wird. Jodcyan setzt sich nur sehr schwierig um.

Farbstoff aus α-Picolin, Chlorcyan und o-Toluidin

α-o-Tolylamino-o-tolyldihydro-α'-methyl-pyridoniumchlorid,



35 g Toluidin, 15,1 g α-Picolin und 200 ccm Äther werden mit einer Lösung von 10 g Chlorcyan in 25 ccm Äther versetzt.

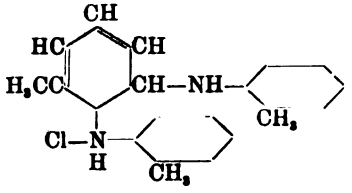
Der Farbstoff fällt aus der tiefrot gewordenen Lösung alsbald in Gestalt einer metallisch grün glänzenden, etwas schmierigen Masse aus. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man daraus unter dem Mikroskop als lange, rubinrote, blau schimmernde Nadeln erscheinende Kristalle vom Schmelzpunkt 143°.

Der Körper kann noch in einer zweiten, in ihrem Aussehen von der ersten gänzlich verschiedenen Modifikation auftreten.

Digitized by Google

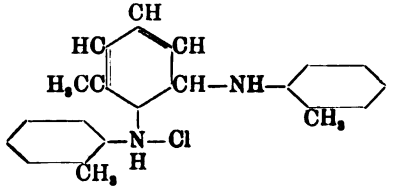
Kristallisiert man nämlich das Rohprodukt aus Äthyl- oder Methylalkohol um, so resultieren scharlachrote, goldglänzende, anscheinend quadratische Blättchen, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 143° liegt.

Vielleicht kommen den Körpern die beiden stereoisomeren Formeln:



(I)

und



(II)

zu.

Die in Blättchen kristallisierende Modifikation ist offenbar die labile, da sie sich schon nach kurzem Stehen mit der Mutterlauge in die roten Nädelchen umlagert. Bei ihrer Gewinnung muß man deswegen sehr schnell verfahren. — Der Farbstoff löst sich leicht in Alkohol und färbt Seide leuchtend orange an.

0,1655 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 10,5° und 747 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{23}N_3Cl$:	Gefunden:
N	8,60	8,36 %.

Dresden, Oktober[1]) 1903.

[1]) Die obige, sowie die in Heft 1 des Journals (S. 1 flg.) abgedruckte Abhandlung war Anfang Juli 1908 im wesentlichen abgeschlossen und als Dr. ing. Dissertation eingereicht. Besondere Gründe haben deren Veröffentlichung bis jetzt verzögert. E. v. Meyer.

Digitized by Google

Über die Molekulargröße der Verbindungen in flüssigem Zustande;

von

Wilhelm Vaubel.

Gleichwie für die Ermittelung des Molekulargewichtes der Gase und Dämpfe, existieren auch für die Feststellung der Molekulargröße der flüssigen Verbindungen verschiedene Methoden. Da in der letzten Zeit neues Material hinzugekommen ist, so ist es wohl von Wichtigkeit, die betreffenden Resultate zu vergleichen und eine Abschätzung der einzelnen Verfahren vorzunehmen.

Die wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Molekulargröße der flüssigen Verbindungen sind folgende: [1])

1. Die von Schiff, Eötvös, Ramsay und Shields, Ramsay und Aston angewandte Methode der Berechnung aus der Oberflächenspannung. Nimmt man p als Konstante der Oberflächenenergie an und bezeichnet hiermit die Kraft, welche auf die Längeneinheit von 1 cm von der Richtung der Oberfläche her wirkt, so ergeben sich nach den Untersuchungen von Ramsay und Shields folgende Beziehungen zwischen γ, dem Molekularvolnmen Mv und der Temperatur T, deren Nullpunkt die kritische Temperatur ist,

$$\gamma\,(Mv)^{2/3} = k\,(T - d).$$

Hierin sind k eine Konstante und d eine kleine Korrektionsgröße.

Das Molekularvolumen ist der Quotient aus Molekulargewicht und spezifischem Gewicht. Es läßt sich also aus dieser Gleichung das Molekulargewicht nach Feststellung des spezifischen Gewichtes berechnen. k ist für die meisten Flüssigkeiten gleich groß und beträgt im Mittel nach den Untersuchungen von Ramsay und Shields 2,12; wie jedoch

[1]) Eine ausführliche Beschreibung dieser Methoden findet sich in Vaubels Lehrbuch der theor. Chemie Bd. I, S. 351 u. f. (1908).

Digitized by Google

Dutoit und Friderich gefunden haben, ist die Konstante 2,12 erheblich variabler als nach den Versuchen von Ramsay und Shields sich ergab. Der höchste beobachtete Wert ist = 2,63, und dieser ist eigentlich den Berechnungen zugrunde zu legen.

2. Die von J. Traube angewandte Methode der Berechnung aus der Dichte und dem *Ko*-Volumen. Nach J. Traube läßt sich das Volumen der Körper in gasförmigem und in flüssigem Zustand durch die Gleichung wiedergeben:

$$V_m = \frac{m}{d} = \Sigma n l + \Psi,$$

d. h. das Molekularvolumen ist gleich der Summe der Atomvolumina (Schwingungsräume), vermehrt um das molekulare *Ko*-Volumen Ψ.

„Die Atomvolumina sind in beiden Zuständen gleich groß, verschieden ist dagegen das molekulare *Ko*-Volumen. Für Gase ist dasselbe bei 0° und 760 mm Druck im Mittel 22300, für Flüssigkeiten = 24,5 ccm. Die Ausdehnung beider *Ko*-Volumina mit der Temperatur erfolgt nach dem Gesetze von Gay-Lussac. Der kleinere Wert des *Ko*-Volumens für die Flüssigkeiten ist die Folge der Anziehung der Moleküle, welche bewirkt, daß die nicht assoziierten Flüssigkeiten unter einem Drucke stehen von $K = \frac{22300}{24,5} = 910$ Atmosphären."

Das molekulare *Ko*-Volumen einer nicht assoziierten Flüssigkeit ist gleich $24,5\left(1 + \frac{1}{273}\,t\right)$, bei 15° demnach = 25,9, bei 20° = 26,3 ccm. Findet man bei 15° einen Wert von 25,9 und darüber, so ist der Assoziationsfaktor = 1. Für ein Doppelmolekül ist das *Ko*-Volumen nun bei $15° = \frac{25,9}{2}$ = 12,95. Hat das gefundene *Ko*-Volumen den zwischen 25,9 und 12,95 gelegenen Wert y, so ist der Assoziationsfaktor offenbar $= 1 + \frac{25,9 - y}{12,95}$.

Bei der Berechnung sind für jedes Atom die betreffenden Volumkonstanten einzusetzen, sowie für Doppelbindungen, dreifache Bindungen und ringförmige Bindungen besondere Dekremente. Um richtige Resultate hierbei zu erhalten, muß man also die Konstitution der zu untersuchenden Verbindung aufs genaueste kennen.

Digitized by Google

3. Die von G. G. Longinescu[1]) benutzte Methode der Berechnung aus der absoluten Siedetemperatur und der Dichte. Nach den Untersuchungen dieses Forschers besteht folgende Beziehung zwischen T, der absoluten Siedetemperatur, D, der Dichte, und n der Anzahl der Atome im Molekül:

$$\frac{T}{D\sqrt{n}} = \text{Konstante}; \quad n = \left(\frac{T}{\text{Konste.} \times D}\right)^2.$$

Die Konstante ergibt sich für nicht assoziierte Flüssigkeiten zu 100. Es läßt sich also n, die Anzahl der Atome im Molekül, leicht aus T und D berechnen:

$$n = \left(\frac{T}{100 \times D}\right)^2.$$

4. Die von Vaubel benutzte Methode der Berechnung der Molekulargröße der flüssigen Verbindungen aus der Verdampfungswärme und dem Gravitationsfaktor. Wie Vaubel festgestellt hat, ist die Größe des Zusammenhalts gleichartiger Bestandteile, z. B. $2J$ in J_2, $2NO_2$ in N_2O_4 usw., bedingt durch das Molekulargewicht. Man erhält die zur Dissoziation nötige Wärmemenge durch Multiplikation des Molekular- bezw. Atomgewichts mit dem Faktor 1,122. Der Assoziationsfaktor, d. h. die Größe, welche angibt, in welchem Maße die betreffenden Moleküle assoziiert sind, wird erhalten durch Division des Gravitationsfaktors mal Molekulargewicht M in Dampfform in die korrigierte molekulare Verdampfungswärme MW; der so erhaltene Wert muß zu der Anzahl der Moleküle in Dampfform b zugezählt werden, um den Assoziationsfaktor festzustellen:

$$a = b + \frac{MW}{M \times 1{,}122}.$$

5. Die von Vernon[2]) angewandte Methode der Ableitung aus den Siedepunkten. Vernon bestimmte das Molekulargewicht der flüssigen Verbindungen aus gewissen Abweichungen der Siedepunktsregelmäßigkeiten.

In den nachstehend wiedergegebenen Tabellen sind die wichtigsten Daten, die nach diesen verschiedenen Verfahren erhalten worden sind, zusammengestellt.

---

[1]) G. G. Longinescu, Ann. Sc. de l'Univ. de Jassy, 1901 u. 1903.

[2]) Vernon, Chem. News 64, 54 (1891); Chem. Centralbl. 1891, 518; Ber. 23, 624 (1891).

Digitized by Google

Molekulargröße der flüssigen Körper.

A) Elemente:

Formel für Flüssigkeit nach:

Gaszustand	Longinescu	Vaubel	Vernon
H_2	—	$H_{4,3-5,2}$	—
O_2	—	$O_{2,43}$	—
N_2	—	$N_{2,52}$	—
Cl_2	Cl_8	$Cl_{7,62}$	—
Br_2	—	$Br_{7,37}$	—
J_2	—	$J_{2,19}$	—
S_8	S_{12}	$S_{11,18}$	S_{12}
P_4	P_9	$P_{4,38}$	—
As_4	—	$As_{4,48}$	—
Sb_4	—	$Sb_{4,65}$	—
Na	Na_{108}	$Na_{8,40}$	—
K	K_{132}	$K_{4,25}$	—
Hg	—	$Hg_{1,496}$	—
Zn	—	$Zn_{4,35}$	—
Mg	—	$Mg_{11,15}$	—
Pb	—	$Pb_{2,52}$	—
Sn	—	$Sn_{2,68}$	—
Bi	—	$Bi_{2,73}$	—

B) Anorganische Verbindungen.

Formel für Dampfzustand	Assoziationsfaktor für Flüssigkeit nach:				
	Longinescu	Ramsay usw.	Traube	Vaubel	Vernon
H_2O	4,67	3,5 bezw. 4,11 (unkorr. 6,22)	3,06 (korr.)	4,4	4,5
H_2S	1,66	—	—	—	—
NH_3	3,50	—	—	2,2	—
SO_2	1,00	—	—	1,78	1
CO_2	—	—	—	1,44	—
CS_2	2,00	—	—	1,70	—
C_2Cl_4	1,00	—	—	—	—
HF	4,5	—	—	—	4
Cl_2O	1,0	—	—	—	—
Cl_2O_6	0,66	—	—	—	—
$(CN)_2$	2,00	—	—	1,11	—
HCN	6,00	3	—	2,74	3
N_2O	1,33	1	—	1,81	1

Digitized by Google

Formel für Dampfzustand	Assoziationsfaktor für Flüssigkeit nach: Longinescu	Ramsay usw.	Traube	Vaubel	Vernon
N_2O_4	0,66	1	—	1,77	1
N_2O_5	—	1	—	1,32	1
HNO_3	1,00	2	—	1,93	2
NO_2Cl	1,00	—	—	—	—
SO_3	0,75	—	—	2,31	—
H_2SO_4	1,43	32 bis 132,5° 2,8 von 227°—289°	—	1,98	4
S_2Cl_2	1,50	1,01	—	1,37	—
$SOCl_2$	1,00	—	—	—	—
SO_2HCl	1,00	—	—	—	—
PCl_3	1,00	1	1	1,48	—
$POCl_3$	1,00	—	—	—	—
P_2S_3	2,00	—	—	—	—
P_2H_4	1,88	—	—	—	—
$AsCl_3$	—	—	—	1,50	—
$SiCl_4$	1,00	1	1	1,30	—
Si_2Cl_6	1,00	1	1	—	—
$SnCl_4$	—	—	—	1,29	—

C). Organische Verbindungen.

Formel für Dampfzustand	Assoziationsfaktor für Flüssigkeit nach: Longinescu	Ramsay etc. Eötvös	Traube	Vaubel
$CHCl_3$	—	1,00	$1,00_{18}$	1,47
CCl_4	—	1,05	$1,00_{15}$	1,38
CH_3J	—	—	$1,30_{15}$	1,38
C_2H_5J	—	1,05	$1,19_{15}$	1,38
C_2H_5Br	—	—	$1,28_{15}$	1,44
$C_2H_4Br_2$	—	1,01	—	1,07
$C_2H_5NO_2$	1,40	—	—	—
C_6H_{14} (norm.)	—	0,98	$1,00_{15}$	1,62
C_6H_{10} (iso)	—	0,97	$1,00_{15}$	1,60
$C_{10}H_{20}$ (Diiso)	—	—	—	1,40
$C_{10}H_{22}$ u. f. bis $C_{14}H_{30}$	1,03	—	—	—
CH_3OH	3,17	2,53 (3,41)	$1,79_{15}$	3,28
C_2H_5OH	2,11	1,80 (2,74)	$1,67_{15}$	2,74
C_3H_5OH	1,80	—	—	—
C_3H_7OH (norm.)	1,67	1,70 (2,25)	$1,66_{15}$	2,36
C_3H_7OH (iso)	—	2,00 (2,86)	$1,58_{15}$	2,33
C_4H_9OH (n. u. iso)	1,46	1,53 (1,95)	$1,54_{15}$	2,12

Digitized by Google

Formel für Dampfzustand	Assoziationsfaktor für Flüssigkeit nach:			
	Longinescu	Ramsay Eötvös	Traube	Vaubel
$C_6H_{11}OH$	—	1,54 (1,97)	$1{,}53_{15}$	2,08
$C_6H_5CH_2OH$	1,25	—	—	—
$C_2H_5OC_2H_5$	1,13	1,04	$1{,}00_{15}$	1,73
$C_5H_{11}OC_5H_{11}$	—	—	—	1,59
$(CH_2OH)_2$	1,70	—	—	—
C_2H_4O (Äthylenoxyd)	—	—	—	2,12
C_2H_4O (Acetaldehyd)	2,00	—	—	1,49
CCl_3CHO	—	1,05	$1{,}20_{20}$	1,44
CH_3COCH_3	1,60	1,18	$1{,}53_{15}$	2,15
$CH_3COC_2H_7$	1,80	—	—	—
$CH_3COC_4H_9$	1,26	—	—	—
$HCOOH$	1,80	2,41 (3,61)	$1{,}80_{15}$	1,94 + 0,9 = 2,84
CH_3COOH	1,75	2,32 (3,62)	$1{,}56_{15}$	1,80 + 0,5 = 2,3
C_3H_7COOH	1,70	1,35 (1,58)	$1{,}39_{15}$	1,96 + 0,21 = 2,17
C_4H_9COOH	1,36	1,23 (1,36)	$1{,}23_{15}$	1,85
$C_5H_{11}COOH$	1,35	—	—	—
$CH_3COOC_2H_5$	1,00	—	—	—
CH_3CN	3,17	—	—	—
C_2H_5CN	2,33	—	—	—
C_3H_5CN	2,33	—	—	—
C_3H_7CN	2,00	—	—	—
C_4H_9CN	1,73	—	—	—
$C_5H_{11}CN$	1,50	—	—	—
C_6H_5CN	1,62	—	—	—
$C_6H_5CH_2CN$	1,56	—	—	—
$(CH_3)_2HN$	1,70	—	—	—
$(CH_3)_3N$	1,31	—	—	—
$(C_2H_5)H_2N$	1,60	—	—	—
$(C_2H_5)_2HN$	1,25	—	—	—
$(C_3H_7)H_2N$ (norm.)	1,54	—	—	—
$(C_3H_7)H_2N$ (iso)	1,62	—	—	—
$(C_4H_9)H_2N$	1,73	—	—	—
$C_6H_5H_2N$	1,36	1,07	$1{,}35_{20}$	1,96
$(C_6H_5CH_2)H_2N$	1,23	—	—	—
$(C_6H_5)NH(CH_3)$	1,35	—	—	—
$(C_6H_5)N(C_2H_5)_2$	1,01	—	—	—
$(C_6H_5)_3N$	0,99	—	—	—
C_6H_6	1,25	1,05	$1{,}18_{16}$	1,76
$C_6H_5CH_3$	—	1,01	$1{,}08_{15}$	1,68
$C_6H_5C_2H_5$	—	—	—	1,61
$C_6H_4{<}^{(1)CH_3}_{(3)CH_3}$	—	—	—	1,62
$C_6H_5C_3H_7$	—	—	—	1,59

Digitized by Google

Formel für Dampfzustand	Assoziationsfaktor für Flüssigkeit nach: Longinescu	Ramsay Eötvös	Traube	Vaubel
$C_6H_3(CH_3)_3$ (Mesitylen)	—	—	—	1,59
$C_6H_3(CH_3)_3$ (Pseudokumol)	—	—	—	1,60
$C_{10}H_8$ (Naphtalin)	1,00	—	—	—
$C_{10}H_{14}$ (Cymol)	—	—	—	1,53
C_5H_5N (Pyridin)	1,45	—	—	—
C_9H_9N (Chinolin)	1,30	—	—	—
$C_5H_{11}N$ (Piperidin)	1,06	—	—	—
C_6H_5OH	1,38	—	—	—
$C_6H_5OCH_3$	1,12	—	—	—
C_6H_5Cl	1,00	—	—	—
$C_6H_4<^{(1)Cl}_{(2)Cl}$	1,00	—	—	—
$C_6H_5CH_2Cl$	1,06	—	—	—
C_6H_5COCl	1,00	—	—	—
C_4H_4O	1,09	—	—	—
C_4H_4S	1,11	—	—	—

Vergleicht man die in den Tabellen für die einzelnen Stoffe angegebenen Werte, so findet man vielfach ganz gute Übereinstimmung, häufig jedoch auch kleinere Abweichungen, die in den Methoden, welche zur Berechnung angewendet wurden, ihren Grund haben müssen. Wohl jede der angeführten Methoden hat eine oder mehrere schwache Seiten, auf welche zum Teil schon bei der Besprechung derselben hingewiesen wurde. Meistens liegt es an einer Veränderlichkeit der als konstant angenommenen Werte, die diese Unterschiede hervorrufen. Auch bei der nach meiner Methode auszuführenden Berechnung mit Hilfe des Gravitationsfaktors aus der Verdampfungswärme mag es an einer solchen an sich geringfügigen Inkonstanz dieses Faktors liegen, daß solche Differenzen sich bemerkbar machen. Im allgemeinen dürfen wir uns jedoch freuen, daß auf einem Gebiete, dessen Bearbeitung anfänglich so wenig aussichtsreich erschien, eine ganze Reihe von Verfahren anwendbar sind, die durchschnittlich fast immer zu einem annäherungsweise richtigen Werte führen. Speziell für die organischen Verbindungen muß noch bemerkt werden, daß die von der Oberflächenspannung berechneten Werte sämtlich mit dem kleineren Faktor berechnet wurden, daß dieselben aber bei Anwendung des höchsten, bis jetzt gefundenen Wertes beträchtlich höher werden und sich dann entsprechend mehr den höheren Werten nähern.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß die mit Hilfe der Troutonschen Regel zu berechnenden Werte absichtlich weggelassen wurden, weil die dabei zu benutzende Konstante gar zu inkonstant ist. Diese Frage ist ausführlich in meinem Lehrbuche der theoretischen Chemie behandelt worden. Außerdem sind in den Tabellen einige nicht besonders erwähnte Korrekturen angebracht worden.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

24. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

V. Abhandlung: Über die Acetyl- und Benzoylabkömmlinge des Hydrazins und ihre Überführung in heterocyklische Verbindungen.[1])

Acethydrazid, $CH_3CO.NH.NH_2$,

wurde auf die von Curtius und Hofmann[2]) angegebene Weise aus Essigester und Hydrazinhydrat dargestellt und ging unter einem Druck von 18 mm unzersetzt bei 129° über.

Das aus dem Destillat gewonnene Benzaldehydkondensationsprodukt war rein weiß und zeigte den Schmelzp. 137°, so daß keinerlei Abspaltung von Hydrazin oder Zersetzung stattgefunden hatte.

Pellizzari[3]) hat gezeigt, daß Acetylhydrazin bei achtstündigem Erwärmen auf 180° in s-Dihydrodimethyltetrazin,

$$\begin{matrix} CH_3CO-NH-NH_2 \\ NH_2-NH-CO.CH_3 \end{matrix} = 2H_2O + CH_3C\begin{matrix} NH-N \\ \diagdown\!\diagup \\ N-NH \end{matrix}CCH_3,$$

übergeht.

Diacethydrazid, $CH_3CONHNHCOCH_3$.

Man versetzt Hydrazinhydrat (1 Mol.) tropfenweise mit Essigsäureanhydrid (3 Mol.), wobei besonders im Beginn starke Erwärmung eintritt, und erhitzt dann noch einige Zeit am Rückflußkühler. Nach dem Abdestillieren der gebildeten Essig-

[1]) Vgl. Ber. 32, 796 u. 797 (1899).

[2]) Dies. Journ. [2] 58, 524; vgl. auch Curtius u. Franzen, Ber. 35, 3239 (1902).

[3]) Centralbl. 1899, I,

Digitized by Google

säure wird im Vakuum, zuletzt auf ungefähr 150°, erhitzt, um etwa entstandenes Dimethylfurodiazol überzutreiben. Der beim Erkalten erstarrende Rückstand wird mit Äther behandelt, in welchem Diacethydrazid kaum löslich ist, und dann aus heißem Alkohol umkristallisiert. Diacethydrazid scheidet sich beim Erkalten in weißen Krusten ab. Da dasselbe auch in kaltem Alkohol recht löslich, enthält die alkoholische Mutterlauge noch ziemlich beträchtliche Mengen, welche durch Einengen gewonnen oder einfacher durch Zusatz von Äther fast vollständig ausgefällt werden können. Die Ausbeuten sind gute.

Diacethydrazid schmilzt bei 138° und siedet bei 15 mm Druck unzersetzt bei 209°; in Alkohol und Wasser leicht löslich; fast unlöslich in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, etwas löslich in Chloroform; reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erhitzen nur schwach, sofort auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge zur heißen Lösung; gibt mit Benzaldehyd kein Kondensationsprodukt.

0,1889 g Substanz gaben 41,8 ccm N bei 25° und 750,5 mm Druck.
0,2413 g Substanz gaben 0,1514 g H_2O und 0,367 g CO_2.

	Berechnet für $C_4H_8N_2O_2$:	Gefunden:
C	41,37	41,43 %
H	6,89	6,97 „
N	24,13	24,36 „.

Diacethydrazid wurde in wäßriger Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und etwas Benzaldehyd versetzt. Im Laufe mehrerer Wochen schieden sich glänzende Kristalle vom Schmelzp. 136° ab, die nach dem Umkristallisieren aus Äther den Schmelzp. 137° des Benzalacethydrazids zeigten. Es hat also Abspaltung einer Acetylgruppe und Kondensation des so gebildeten Monoacethydrazids mit Benzaldehyd stattgefunden.

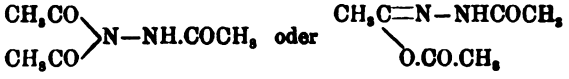
Diacethydrazid geht unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel in Dimethylfurodiazol (s. d.) über.

Pellizzari[1]) hat gezeigt, daß Diacethydrazid bei acht- bis zehnstündigem Erwärmen auf 180°—190° unter Abspaltung von Wasser und Essigsäure in Acetyldimethyldihydrotetrazin übergeführt wird.

[1]) Centralbl. 1899, I, 1240.

Digitized by Google

Triacetylhydrazin,



Die Frage nach der Konstitution der Säurehydrazide, insonderheit auch der Metallverbindungen derselben, bleibt, wie solches ja auch für die Säureamide gilt, zunächst eine offene. Mit Absicht sind bei Triacetylhydrazin und Tetraacetylhydrazin die beiden tautomeren Formen nebeneinander gesetzt worden, da die Unbeständigkeit gegen Wasser und die Spaltbarkeit des Tetraacetylhydrazins in Dimethylfurodiazol und Essigsäureanhydrid für die Auffassung als O-Derivate zu sprechen scheinen.

Erhitzt man Hydrazinhydrat (1 Mol.) mit der zur Bildung von Triacetylhydrazin bedingten Menge (4 Mol.) Essigsäureanhydrid, so entsteht nicht glatt Triacethydrazid, sondern immer ein Gemisch mit überwiegend Di- und Tetraacetylhydrazin. Versetzt man nach dem Abdestillieren der Essigsäure, ev. unveränderten Essigsäureanhydrids und des immer auftretenden Dimethylfurodiazols den Rückstand mit Äther, so wird die Hauptmenge des gebildeten Diacethydrazids ausgefällt und durch Filtration von der ätherischen Lösung getrennt. Der nach dem Abdunsten dieser verbleibende Rückstand wird wiederholt der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Es geht zunächst Tetraacetylhydrazin (Siedep. 141° bei 15 mm), welches in der Vorlage erstarrt, dann bei 170°—185° und 15 mm Druck ein zähflüssiges, nicht oder doch nur zum Teil erstarrendes Öl über. Sobald das Destillat wieder zu erstarren beginnt, indem Diacethydrazid (Siedep. 209° bei 15 mm) übergeht, wird die Destillation unterbrochen. Das Öl wird von den ev. sich ausscheidenden Kristallen getrennt und nochmals fraktioniert, wobei zunächst vielleicht noch etwas Tetraacetylhydrazin, dann bei 180°—183° Triacetylhydrazin übergeht. Das so bei verschiedenen Versuchen gewonnene Produkt zeigte auch nach mehrmonatlichem Stehen oder beim Abkühlen auf — 20° keine Spur einer kristallinischen Ausscheidung.[1]) Die Ausbeute ist sehr schlecht.

[1]) Gleiche Mengen Diacethydrazid und Tetraacetylhydrazin wurden zusammengeschmolzen, auch längere Zeit auf 150°—170° erhitzt; stets trat beim Erkalten, wenn auch erst nach einiger Zeit, Erstarrung ein.

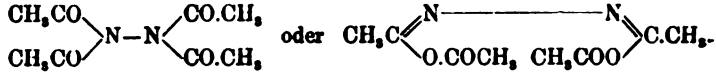
Digitized by Google

Triacetylhydrazin ist eine farblose zähflüssige Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger löslich in Äther. Die wässrige Lösung reagiert deutlich sauer[1]), zeigt mit Benzaldehyd geschüttelt keinerlei Ausscheidung eines Kondensationsproduktes und reduziert ammoniakalische Silberlösung bei einige Zeit andauerndem Kochen. Die Analysen ergaben auf $(CH_3CO)_3N_2H$ gut stimmende Zahlen.

0,2727 g Substanz gaben 42,8 ccm N bei 24° und 750 mm Druck.
0,3516 g Substanz gaben 0,2039 g H_2O und 0,5901 g CO_2.
0,2795 g Substanz (bei einem zweiten Versuch gewonnen) ergaben 42,6 ccm N bei 16° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_{11}N_3O_3$:	Gefunden:	
C	45,56	45,77	—
H	6,32	6,44	—
N	17,72	17,61	17,71 %.

Tetraacetylhydrazin,



Dasselbe ist zuerst von Cuneo[2]) bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Urazol in Gegenwart von Natriumacetat, dann auch aus Hydrazinhydrat und Essigsäureanhydrid erhalten worden. Ich erhielt Tetraacetylhydrazin unabhängig beim Studium der Einwirkungsprodukte von Essigsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat und lasse die diesbezüglichen Angaben als Ergänzung folgen.

Hydrazinhydrat (1 Mol.) läßt man zu Essigsäureanhydrid (5 Mol.) zutropfen und kocht noch längere Zeit am Rückflußkühler. Nach dem Abdestillieren der gebildeten Essigsäure wird der Rückstand nochmals unter weiterer Zugabe von Essigsäureanhydrid (ca. 2 Mol.) mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht und die Lösung dann im Vakuum unter Steigerung der Temperatur bis auf 150° eingedampft, wobei zunächst

[1]) wohl in Folge Abspaltung einer Acetylgruppe.

[2]) Centralbl. 1898, I, 88. Ich hatte dieses Referat seiner Zeit leider übersehen, da in dem Register weder unter Hydrazin noch unter Tetraacetylhydrazin ein diesbezüglicher Hinweis enthalten ist, so daß in der vorläufigen Mitteilung, Ber. 32, 796 (1899) die Versuche von Cuneo nicht erwähnt worden sind.

Digitized by Google

Essigsäure und unverändertes Essigsäureanhydrid, dann auch Dimethylfurodiazol übergeht. Aus dem Rückstand scheidet sich nach einiger Zeit Tetraacetylhydrazin kristallinisch ab. Dasselbe wird auf dem Saugfilter scharf abgesaugt, das Filtrat ev. nochmals mit Essigsäureanhydrid behandelt. Die gewonnenen Kristalle reinigt man durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Äther oder auch durch Destillation unter vermindertem Druck. Tetraacetylhydrazin schmilzt bei 85° und siedet bei 15 mm Druck unzersetzt bei 141°. Die Ausbeuten sind gute, jedoch nicht quantitativ, da sich immer Dimethylfurodiazol als Nebenprodukt bildet.

Tetraacetylhydrazin kristallisiert aus Alkohol und Äther in schönen großen Kristallen, aus Äther je nach den Umständen auch in feinen Nadeln oder langen Prismen; in Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in warmem Essigsäureanhydrid.

0,174 g Substanz gaben 22,7 ccm N bei 28° und 753 mm Druck.
0,1975 g Substanz gaben 0,1087 g H_2O und 0,352 g CO_2.
0,2664 g Substanz gaben 0,1443 g H_2O und 0,4693 g CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{12}O_4N_2$:	Gefunden:	
C	48	48,10	48,04 %
H	6	6,11	6,01 „
N	14	14,18	—.

Molekulargewichtsbestimmung (in Eisessig).

Berechnet:	Gefunden:	
200	201	202,4.

Beim Kochen von Tetraacetylhydrazin mit verdünnten Mineralsäuren findet Spaltung in Hydrazin und Essigsäure statt. 0,798 g Tetraacetylhydrazin wurden mit verdünnter Schwefelsäure destilliert. Das Destillat benötigte zur Neutralisation 31 ccm $^1/_2$ N-Natronlauge, was 0,930 g Essigsäure entspricht (ber. 0,957 g). 1,088 g Tetraacetylhydrazin wurden durch dreistündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das gebildete Hydrazinsulfat als Benzalazin bestimmt. 1,08 g Benzalazin gef. (1,11 g ber.).

Läßt man Tetraacetylhydrazin mit Wasser stehen, so findet langsam Spaltung in Diacethydrazid und Essigsäure statt.

Es dauerte mehrere Tage, bis 1,1 g Tetraacetylhydrazinkristalle (nicht zerkleinert) sich in ungefähr 50 ccm Wasser

Digitized by Google

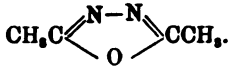
gelöst hatten. Die Lösung reagierte stark sauer, enthielt aber — es wurde beim Schütteln mit Benzaldehyd kein Kondensationsprodukt erhalten — weder Hydrazin noch Acethydrazid. Auf Zusatz von essigsaurem Kupfer zu der Lösung fiel Diacethydrazidkupfer aus.

0,3989 g des bei 105° getrockneten Kupfersalzes gaben 0,171 g CuO.

	Berechnet für $C_4H_6N_2O_2Cu$:	Gefunden:
Cu	35,77	34,28 %.

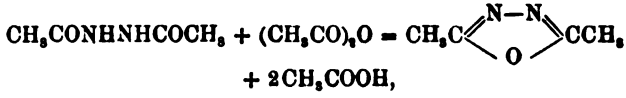
Erhitzt man Tetraacetylhydrazin unter gewöhnlichem Druck auf 300°—350°, so zerfällt dasselbe in Essigsäureanhydrid und Dimethylfurodiazol.

Dimethylfuro(bb$_1$)diazol,



Dasselbe entsteht in verhältnismäßig beträchtlicher Menge bei der Darstellung der Acetylhydrazine aus Hydrazinhydrat und Essigsäureanhydrid als Nebenprodukt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum bis auf 150° erhitzt, der Rückstand dann, wie bei der Darstellung des Di-, Tri- und Tetraacetylhydrazins beschrieben, weiter verarbeitet.

Aus dem Destillat läßt sich Dimethylfurodiazol leicht durch fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck gewinnen. Von den letzten Spuren beigemengten Essigsäureanhydrids kann man es mittels Alkali befreien, wobei man zweckmäßig vorher mit Äther verdünnt. Dimethylfurodiazol ist wohl durch die wasserentziehende Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf zunächst gebildetes Diacethydrazid entstanden entsprechend der Gleichung:



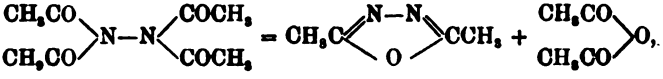
während in der Hauptsache Essigsäureanhydrid acetylierend einwirkt.

Bei Einwirkung anderer Wasser entziehender Mittel auf Diacethydrazid wurden keine oder nur geringe Ausbeuten an Dimethylfurodiazol erhalten. So wurden aus 6 g Diacethydrazid beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid nur 1,4 g eines

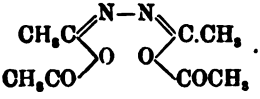
Digitized by Google

Destillates gewonnen, welches zur Hauptsache aus Dimethylfurodiazol bestand.

Leicht gewinnt man Dimethylfurodiazol durch Erhitzen von Tetraacetylhydrazin. Während das letztere unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig ist, zerfällt es, unter gewöhnlichem Druck erhitzt, ziemlich glatt in Dimethylfurodiazol und Essigsäureanhydrid.



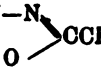
oder



Aus 6 g Tetraacetylhydrazin, auf 300°—350° erhitzt, wurden 5,9 g eines wasserhellen, zwischen 130° und 180° übergehenden Destillates erhalten, welches durch fraktionierte Destillation in Essigsäureanhydrid vom Siedep. 137° und Dimethylfurodiazol zerlegt wurde. Die letzten Spuren Essigsäureanhydrid wurden mittels Alkali entfernt.

Dimethylfurodiazol ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 178°—179° siedet und einen schwachen Geruch nach Mäuseexkrementen zeigt. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther.

0,2605 g Substanz gaben 66,6 ccm N bei 18,5° und 735 mm Druck.
0,2456 g Substanz gaben 0,1392 g H_2O und 0,4435 g CO_2.

Ber. für  :		Gefunden:
C	48,98	49,24 %
H	6,12	6,29 „
N	28,57	28,47 „.

Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol).

Berechnet:	Gefunden:		
98	97,5	99	99,5.

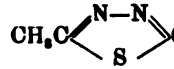
Dimethylfurodiazol gibt auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung keine schwerlösliche Doppelverbindung; reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung auch in der Wärme nicht. Es zerfällt bei Einwirkung verdünnter Alkalien und Säuren in der Hitze, langsam auch schon in der

Digitized by Google

Kälte in Hydrazin und Essigsäure. Versetzt man einige Tropfen Dimethylfurodiazol mit ammoniakalischer Silberlösung und etwas Natronlauge, so tritt nach einiger Zeit in der Kälte Reduktion ein.

Dimethylfurodiazol liefert, mit wäßriger Quecksilberchloridlösung geschüttelt, einen weißen Niederschlag vom Schmelzpunkt 161°.

Dimethylthio(bb$_1$)diazol,



10 g Diacethydrazid wurden mit 30 g Phosphorpentasulfid innig verrieben und im Säbelkolben unter vermindertem Druck erhitzt. Schon bei 130° begann starke Schwefelwasserstoffentwicklung. Nach Beendigung derselben ging bei langsamer Temperatursteigerung zunächst eine geringe Menge (0,8 g bis 1 g) eines flüssigen Destillats über, dessen Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck und dessen Eigenschaften es als Dimethylfurodiazol erkennen ließen. Phosphorpentasulfid dürfte zum Teil also nur als wasserentziehendes Agens gewirkt haben. Als bei weiterem Erhitzen das Destillat zu erstarren begann, wurde der flüssige Anteil entfernt und das nun übergehende Dimethylthiodiazol als schön weiße kristallinisch erstarrte Masse gewonnen, welche durch nochmaliges Destillieren gereinigt wurde. Die Ausbeute schwankte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 40 % und 50 %.

Dimethylthiodiazol siedet unter gewöhnlichem Druck bei 202°—203°, bei 14 mm Druck bei 89° und schmilzt bei 64°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

0,2593 g Substanz gaben 54 ccm N bei 15° und 768 mm Druck.
0,2654 g Substanz gaben 0,1262 g H_2O und 0,4108 g CO_2.
0,2725 g Substanz gaben 0,56016 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_4H_6N_2S$:	Gefunden:
C	42,10	42,21 %
H	5,26	5,28 „
N	24,56	24,65 „
S	28,07	28,21 „.

Molekulargewichtsbestimmung.

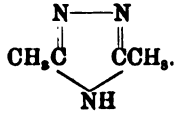
Berechnet:	Gefunden:	
113	115,1	114,4.

Digitized by Google

Dimethylthiodiazol reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung auch beim Erhitzen nicht.

Dimethylthiodiazol wurde sowohl mit Wasser wie auch mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht; in beiden Fällen ließ sich mit Bleipapier geringe Schwefelwasserstoffentwicklung, dagegen in der Lösung kein Hydrazin, weder durch seine reduzierenden Eigenschaften noch durch Überführung in Benzalazin nachweisen. Die gleiche Beständigkeit zeigte sich beim Kochen mit verdünnter Natronlauge. Wurde Dimethylthiodiazol mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr längere Zeit über 100° erhitzt, so trat Spaltung unter Bildung von Hydrazinsulfat ein.

Dimethylpyrro(bb$_1$)diazol,



5 g Diacethydrazid wurden mit 25 g Chlorzinkammoniak innig verrieben und längere Zeit auf 250° erhitzt. Der Rückstand wurde gepulvert und wiederholt mit verdünnter Natronlauge digeriert. Die Filtrate wurden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Zink befreit, zur Entfernung überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr wahrnehmbar war, wurde die Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisiert und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde fein zerrieben und verschiedentlich mit absolutem Alkohol ausgezogen; die alkoholischen Auszüge wurden vereinigt und eingedunstet. Die so gewonnene, noch ziemlich viel anorganische Substanz enthaltende Masse wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium gut getrocknet. Nach Filtrieren und Eindunsten derselben blieb 1 g Dimethyltriazol als weiße lockere Masse zurück. Wegen seiner Leichtlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wird dasselbe am besten durch einmalige Destillation im Vakuum analysenrein erhalten.

0,2008 g Substanz gaben 76,4 ccm N bei 16,5° und 747 mm Druck.
0,1640 g Substanz gaben 0,1072 g H_2O und 0,2977 g CO_2.

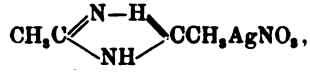
Digitized by Google

	Berechnet für $C_4H_7N_3$:	Gefunden:
C	49,48	49,50 %
H	7,21	7,26 „
N	43,29	43,48 „.

Dimethylpyrro(bb$_1$)diazol siedet bei 19 mm Druck unzersetzt bei 159°; schmilzt bei 141°—142°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Versetzt man die alkoholische Lösung desselben mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat, so erhält man ein weißes Silbersalz, welches bei ungefähr 230° unter lebhafter Gasentwicklung erweicht.

Die Silberbestimmung ergab einen auf die Formel



annnähernd stimmenden Wert.

0,1862 g Substanz gaben 0,0761 g Ag.

	Berechnet für $C_4H_7N_3AgNO_3$:	Gefunden:
Ag	40,44	40,87 %.

Dimethylpyrrodiazol reagiert ganz schwach sauer; die wässrige Lösung gibt auf Zusatz von Silbernitrat eine Trübung, auf Zusatz von Ammoniak dann einen weißen Niederschlag, der leicht in verdünnter Salpetersäure, erst in ziemlich großem Überschuß von Ammoniak löslich ist. Dimethylpyrrodiazol reduziert ammonikalische Silbernitratlösung auch bei längerem Kochen nicht.

Benzhydrazid $C_6H_5CO.NH.NH_2$.

Dasselbe wurde gemäß der Vorschrift von Curtius und Struve[1]) dargestellt, nur daß äquimolekulare Mengen (nicht, wie vorgeschrieben, 1½ Mol. Hydrazinhydrat und 1 Mol. Benzoësäureester) Hydrazinhydrat und Benzoësäureester im Luftbad am Rückflußkühler erhitzt und entsprechend weiter behandelt wurden.

Wird Benzhydrazid auf 200°—250° im Vakuum erhitzt, so finden sich im Destillat Hydrazin und Wasser neben wenig Anilin und Ammoniak, im Rückstand je nach der Art und Dauer des Erhitzens wechselnde Mengen von Dibenzhydrazid, Diphenyl-

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 295 (1894).

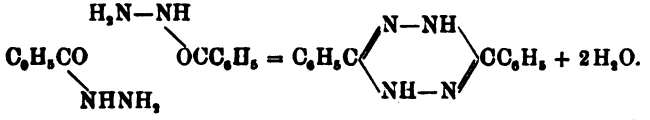
Digitized by Google

furo(bb$_1$)diazol, s-Diphenyldihydrotetrazin und Diphenylpyrro-(bb$_1$)diazol.

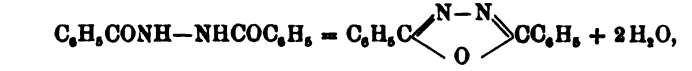
Benzhydrazid wird durch den Einfluß der Wärme zunächst in zweierlei Weise verändert; einmal bilden zwei Moleküle Benzhydrazid unter Abspaltung von Hydrazin ein Molekül Dibenzhydrazid, was schon von Curtius[1]) beobachtet worden ist,

$$2\,C_6H_5CONH.NH_2 = C_6H_5CONH.NHCOC_6H_5 + NH_2.NH_2,$$

und andererseits treten zwei Moleküle Benzhydrazid unter Austritt von Wasser zu einem Molekül Diphenyldihydrotetrazin zusammen.



Die Bildung von Dibenzhydrazid scheint zu überwiegen. Dieses geht nun, wenn genügend lange und hoch erhitzt, vollständig unter Wasserabspaltung in Diphenylfuro(bb$_1$)diazol über,



so daß unter Umständen Dibenzhydrazid sich nicht mehr im Rückstand findet.

Diphenylpyrrodiazol ist wohl durch Zersetzung von Diphenylisodihydrotetrazin entstanden, welches bei höherer Temperatur, wenn auch wenig glatt, wie der Versuch zeigte, Diphenylpyrrodiazol liefert.

Eine kleine Menge Diphenyldihydrotetrazin wurde im Reagensglas auf 280° etwa 15 Minuten erhitzt, wobei Abspaltung von Ammoniak und Geruch nach Benzonitril wahrgenommen wurde. Der ziemlich stark gefärbte Rückstand wurde in Alkohol gelöst, die Lösung in Natronlauge eingegossen und das Filtrat — etwas unverändertes Diphenyldihydrotetrazin blieb ungelöst — mit Kohlensäure behandelt, worauf sich Diphenylpyrrodiazol abschied, welches nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 188° zeigte.

Die Trennung der verschiedenen Reaktionsprodukte wurde bei zwei Versuchen mit je etwa 70 g Benzhydrazid erzielt entweder durch sorgfältige fraktionierte Kristallisation aus Alkohol

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 281, 299 (1894).

Digitized by Google

oder durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verdünnten Alkalien, in welchen Dibenzhydrazid und Diphenylpyrrodiazol löslich sind, und verdünnten Säuren, in welchen s-Diphenyldihydrotetrazin, nicht Diphenylfurodiazol löslich ist.

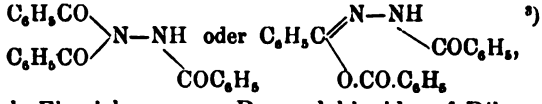
Der zuerst übergegangene Anteil des Destillats rauchte stark an der Luft, erstarrte aber nicht in der Kältemischung. Derselbe wurde zur Bestimmung des Hydrazingehaltes in Benzalazin übergeführt. 1,1 g des Destillats ergaben 5,4 g Benzalazin, enthielten also 0,83 g freien Hydrazins, was einem Gehalt von 75,4 % N_2H_4 entspricht (Hydrazinhydrat enthält 64 % N_2H_4).

Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5CO.NHNH.CO.C_6H_5$,

ist von Curtius[1]) dargestellt und untersucht worden. Dasselbe wird wohl am einfachsten nach den Angaben von Pellizzari[2]) — Benzoylierung von Hydrazinhydrat bzw. eines Gemisches von Hydrazinsulfat und Natronlauge nach Schotten-Baumann mittels Benzoylchlorid in alkalischer Lösung — erhalten.

Dibenzhydrazid zerfällt beim Erhitzen auf etwa 250° oder unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel in Diphenylfurodiazol und Wasser, liefert, mit Phosphorpentasulfid erhitzt, Diphenylthiodiazol, mit Chlorzinkammoniak erhitzt, Diphenylpyrrodiazol und wird durch Fünffachchlorphosphor in Dibenzhydrazidchlorid übergeführt, welches wiederum als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Pyrrodiazol- und Dihydrotetrazinabkömmlingen benutzt werden kann.

Tribenzoylhydrazin,



[3])

wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dibenzhydrazid in Gegenwart von Pyridin, durch Umsetzung von Benzoyl-

[1]) Ber. 23, 3029 (1890); dies. Journ. [2] 50, 299)1894).

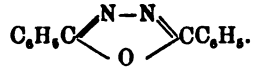
[2]) Centralbl. 1899, I, 1240.

[3]) Herr Weindel hat bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dibenzhydrazid in Benzollösung in Gegenwart von Pyridin ein zweites Tribenzoylhydrazin vom Schmelzp. 198° erhalten, so daß in der Tat, den beiden Formeln entsprechend, zwei Isomere bestehen dürften.

Digitized by Google

chlorid mit Dibenzhydrazidnatrium oder durch Kochen von Azodibenzoyl mit Wasser oder verdünntem Alkohol[1]) gewonnen. Schmelzp. 212°; zerfällt, auf 200° erwärmt, in Benzoesäure und Diphenylfurodiazol.

Diphenylfurodiazol,



15 g Dibenzhydrazid wurden im Vakuum eine Stunde lang auf ungefähr 240° (in der geschmolzenen Masse gemessen) erhitzt; die Menge des abgespaltenen Wassers betrug, roh bestimmt, 0,9 g statt 1,1 g. Durch einmaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol wurde fast die berechnete Menge Diphenylfurodiazol vom Schmelzpunkt 138° gewonnen, der auch nach wiederholtem Umkristallisieren sich nicht änderte. Günther[2]) gibt den Schmelzp. 135°—136°, Pinner[3]) 140° an; die nach des letzteren Vorschrift dargestellte und aus Alkohol umkristallisierte Silbernitrat-Doppelverbindung zeigte den angegebenen Schmelzp. 275° unter lebhafter Gasentwicklung.

Diphenylfurodiazol siedet bei 15,5 mm Druck bei 231°.

0,1208 g Substanz gaben 0,0521 g H_2O und 0,3342 g CO_2.
0,1403 g Substanz gaben 0,0598 g H_2O und 0,3879 g CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2$:	Gefunden:	
C	75,67	75,45	75,40 %
H	4,50	4,79	4,78 „
N	12,61	—	—.

Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol).

Berechnet:	Gefunden:	
222	223,9	231,6.

Dem Zerfall des Dibenzoylhydrazins in Wasser und Diphenylfurodiazol entspricht die Spaltung des Tribenzoylhydrazins in Benzoesäure und Diphenylfurodiazol.

Tribenzoylhydrazin wurde im Reagensrohr im Luftbad er-

[1]) Vgl. A. Benrath: „Über die Umsetzung von Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins mit Jod und halogenhaltigen Substanzen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902.

[2]) Ann. Chem. 252, 58 (1889). [3]) Das. 297, 264 (1897).

Digitized by Google

hitzt. Bei ungefähr 200° ließ sich die beginnende Zersetzung an dem Auftreten glänzender Nädelchen vom Schmelzp. 121° (Benzoesäure) erkennen. Das Erhitzen wurde einige Zeit fortgesetzt, der Rückstand in Alkohol gelöst und durch Eingießen in Sodalösung von der noch beigemengten Benzoesäure befreit. Die sich abscheidenden weißen Flocken zeigten aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt des Diphenylfurodiazols. Aus den alkoholischen Mutterlaugen ließ sich auch der Rest in Form der Silbernitratdoppelverbindung durch Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung gewinnen.

Diphenylfurodiazol läßt sich wohl am einfachsten durch Erhitzen von Hydrazinsulfat mit Benzoylchlorid gewinnen, wobei letzteres benzoylierend und wasserentziehend wirkt.

Versuche, durch Erhitzen von Benzoychlorid mit Benzalbenzhydrazid das Benzaldehydkondensationsprodukt des unsymmetrischen Dibenzoylhydrazins zu gewinnen, ergaben, zunächst wider Erwarten, Diphenylfurodiazol. Die Reaktion verläuft wohl so, daß sich zunächst ein Additionsprodukt bildet:

$$C_6H_5CO.NH.N{=}CHC_6H_5 + C_6H_5COCl = C_6H_5CO.NH.N\begin{matrix}CHCl.C_6H_5\\ CO.C_6H_5\end{matrix},$$

welches weiterhin in Diphenylfurodiazol, Benzaldehyd und Salzsäure zerfällt:

$$C_6H_5CONHN\begin{matrix}CHClC_6H_5\\ COC_6H_5\end{matrix} = C_6H_5C\begin{matrix}N-N\\ O\end{matrix}C.C_6H_5 + C_6H_5CHO + HCl.$$

Diphenylthiodiazol,

$$C_6H_5C\begin{matrix}N-N\\ S\end{matrix}CC_6H_5.$$

Dibenzhydrazid wird mit der zwei- bis dreifachen Menge Phosphorpentasulfid innig verrieben und im Vakuum auf 250° erhitzt. Die Masse erweicht unter andauernder Gasentwicklung. Nach halbstündigem Erhitzen ist die Reaktion beendigt. Das Produkt wird mit verdünnter Natronlauge digeriert, wobei Phosphorsäure und überschüssiges Phosphorpentasulfid in Lösung gehen, und das als Rückstand verbleibende Diphenylthiodiazol wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Gelingt es nicht, auf diese Weise ein farbloses Produkt zu erzielen, so fügt man zu der alkoholischen Lösung eine

Digitized by Google

alkoholische Lösung von Silbernitrat, filtriert von dem nur in geringer Menge entstehenden mehr oder weniger stark gefärbten Niederschlage sofort ab, versetzt das Filtrat mit Wasser, wobei Diphenylthiodiazol schön weiß ausfällt und nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten wird. Einfacher noch destilliert man das Rohprodukt im Vakuum und kristallisiert ev. noch einmal aus Alkohol um.

Diphenylthiodiazol kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Fischschuppen ähnlichen Blättchen vom Schmelzp. 141°—142°, siedet bei 17 mm Druck unzersetzt bei 259°.

0,1743 g Substanz gaben 17,7 ccm N bei 18° und 764 mm Druck.
0,2083 g Substanz gaben 0,0825 g H_2O und 0,7238 g CO_2.
0,2168 g Substanz gaben 0,20686 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S$:	Gefunden:
C	70,58	70,20 %
H	4,20	4,39 „
N	11,76	11,79 „
S	13,44	13,10 „.

Diphenylthiodiazol ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Äther und Ligroïn, sehr leicht löslich in Chloroform, kochendem Benzol und Eisessig; leicht löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure, wird durch Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Unlöslich auch in kochenden Alkalien und gegen deren Einwirkung sehr beständig. Diphenylthiodiazol wurde mit verdünnter Natronlauge mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; in dem Filtrat ließen sich nur Spuren von Schwefelnatrium, kein Hydrazin nachweisen, während der Rückstand, ausgewaschen und getrocknet, den unveränderten Schmelzp. 141° zeigte.

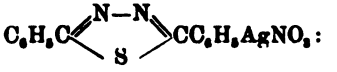
Diphenylthiodiazol ist ebenso beständig gegen Säuren. 0,3 g Diphenylthiodiazol wurden 12 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, ohne daß sich in der Lösung Spuren von Hydrazin, weder mit ammonikalischer Silberlösung noch beim Schütteln mit Benzaldehyd nachweisen ließen. Der Rückstand schmolz bei 140°.

Läßt man eine alkoholische Lösung des Diphenylthiodiazols auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silber längere Zeit stehen, so scheiden sich feine Nadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert und getrocknet bei ungefähr

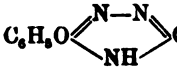
Digitized by Google

160° zu erweichen beginnen und bei 175° vollständig geschmolzen sind.

0,191 g Substanz gaben 15,9 ccm N bei 14° und 751 mm Druck.
0,3041 g Substanz gaben 27,8 ccm N bei 26° und 752 mm Druck.
0,2521 g Substanz gaben 0,14786 g $BaSO_4$.
0,2159 g Substanz gaben 0,0584 g Ag.

	Berechnet für  :	Gefunden:	
N	10,29	9,67	9,98 %
S	7,84	8,05	—
Ag	26,47	27,04	—.

Diphenylpyrro(bb$_1$)diazol,



1,1 g Dibenzhydrazid wurde mit 8 g Chlorzinkammoniak innig verrieben und 2 Stunden auf 300° (in der geschmolzenen Masse gemessen) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt fein gepulvert und mit Natronlauge gekocht, bis möglichst alles gelöst war. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde das gelöste Zink niedergeschlagen; das Filtrat wurde vorsichtig angesäuert und das ausgefällte Diphenylpyrro(bb$_1$)diazol zweimal aus Alkohol umkristallisiert. 0,4 g (36 % der theor. Ausbeute) vom Schmelzp. 190° wurden gewonnen.

0,1528 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 25,8 ccm N bei 21° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3$:	Gefunden:
N	19,00	18,91 %.

Dibenzhydrazid wurde im Ammoniakstrom, wie auch mit Ammoniumkarbonat verrieben längere Zeit auf 270° erhitzt, ohne daß es gelungen wäre, dem Reaktionsprodukt durch Kochen mit verdünnter Natronlauge Diphenylpyrrodiazol zu entziehen. In beiden Fällen wurde, wie beim Erhitzen des Dibenzhydrazids für sich, nur Diphenylfurodiazol erhalten. Wurde Dibenzhydrazid mit alkoholischem Ammoniak im Rohre längere Zeit auf 250° erhitzt, so trat Spaltung in Benzhydrazid und Benzamid ein.

Digitized by Google

Über einige Amido- und Amidooxydiphenylamine;

von

R. Gnehm.

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) habe ich über Versuche berichtet, welche die Herren H. Bots und G. Weber, meine damaligen Assistenten im hiesigen Laboratorium, auf meine Veranlassung aufgenommen hatten.

Die Arbeit ist seither fortgeführt worden.

Obschon die gehegten Erwartungen, mit unseren Untersuchungen einen Beitrag zur Aufklärung der Bildung und Konstitution der Schwefelfarbstoffe liefern zu können, sich bis jetzt nicht erfüllen wollten, glauben wir doch, die gewonnenen, wichtigeren Resultate etwas ausführlicher und im Zusammenhang veröffentlichen zu sollen.

Es geschieht dies mit nachstehenden Zeilen.

I. Teil.

Bearbeitet mit Herrn H. Bots.[2])

1. Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylamin.

Die Darstellung des Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylamins erfolgt durch Kondensation von Dimethyl-p-phenylendiamin mit Hydrochinon oder durch Reduktion des sogenannten Phenolblaus. Wie unsere Versuche lehren, ist der letztere Weg behufs Erzielung höherer Ausbeuten vorzuziehen.

Versuche mit Hydrochinon. 1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin und 1 Mol. Hydrochinon werden mit $^1/_{10}$ (vom Gewicht des Gemisches) Chlorzink fein gepulvert und im Kohlensäurestrom so lange auf 180° erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht. Das durch Eingießen in kaltes Wasser er-

[1]) Ber. 35, 3085 (1902).

[2]) Ausführlicheres s. „Über Aminooxydiphenylamine. Inaug.-Diss. von H. Bots, Zürich 1903."

Digitized by Google

starrte Reaktionsprodukt wird in verdünnter Essigsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff das Zink aus der Lösung ausgefällt und nach dem Filtrieren mit Sodalösung das Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylamin als hellgraublau gefärbte Masse niedergeschlagen. Durch Umkristallisieren aus Wasser, unter Zugabe von etwas Zinkstaub oder Hydrosulfitlösung, wurden fast weiße Nadeln vom Schmelzp. 161° erhalten.

Die Ausbeute beträgt im besten Falle ca. 35 % der theoretischen; durch keine Änderungen in den Versuchsbedingungen: Erhitzen auf höhere Temperatur, Schmelzen unter Druck u. a. m. waren günstigere Ergebnisse zu erzielen.

Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylamin ist in heißem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich; Benzol, Äther, Essigäther nehmen in der Kälte wenig, in der Wärme ziemliche Mengen des Körpers auf, in Alkohol ist er leicht löslich. Die Lösungen werden an der Luft rasch oxydiert.

Als Leukoindophenol vermag er sowohl als Säure wie auch als Base zu reagieren und ist dementsprechend in ganz verdünnten Säuren und in kaustischen (nicht in kohlensauren) Alkalien löslich. In der alkalischen Lösung tritt äußerst schnell Oxydation zum Indophenol ein.

0,1386 g Substanz gaben 15,5 ccm N bei 16° und 720 mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}ON_2$:	Gefunden:
N	12,27	12,34 %.

Darstellung aus Phenolblau. Es handelte sich zunächst um Beschaffung der nötigen Mengen Farbstoff. Zu dessen Gewinnung dienten die von Horace Koechlin und Otto N. Witt, den Entdeckern der Indophenole, gegebenen Vorschriften als Grundlage.[1]) Durch eine größere Zahl von Versuchen wurden die für unsere Verhältnisse geeigneten Arbeitsbedingungen festgestellt.

Am besten gelingt die Darstellung auf folgende Weise: 100 g salzsaures p-Nitrosodimethylanilin werden in 2 l Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur unter Zugabe von 70 g Zinkstaub reduziert. Wird durch ein kräftiges Rührwerk der letztere in der Flüssigkeit gut verteilt, so tritt unter et-

[1]) D.R.P. 1595 u. Zus. Pat. 19231.

Digitized by Google

welcher Erwärmung die Reduktion innerhalb 30—40 Minuten ein. Der Endpunkt der Reaktion ist leicht daran zu erkennen, daß die gelbgrüne Farbe in eine blaue umschlägt. Die Lösung des entstandenen Dimethyl-p-phenylendiamins wird vom überschüssigen Zinkstaub getrennt und dieser mit heißem Wasser mehrmals ausgewaschen. Nun wird die auf 0° abgekühlte Lösung des Dimethyl-p-phenylendiamins mit einer wäßrigen Lösung von 50 g Phenol (1 Molekül) versetzt und diese Mischung durch langsames Zutropfenlassen von 1000 ccm einer 5prozent. Natriumhypochloridlösung (= 2 Molekülen) oxydiert. Während der ganzen Dauer der Oxydation wird tüchtig gerührt und die Temperatur auf 0° gehalten. Der in alkalihaltigem Wasser unlösliche Farbstoff scheidet sich in Form ziemlich großer Flocken aus. Durch Zugabe von Kochsalz kann diese Ausscheidung noch begünstigt werden. Der Farbstoff wird abgesaugt und mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen. Er enthält noch bedeutende Mengen Zink in Form von Zinkoxydhydrat, welches sich durch Auswaschen mit Wasser nicht wegschaffen läßt. Am besten gelingt dessen Entfernung im Verlaufe der weiteren Verarbeitung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff.

In trocknem Zustande stellt der Farbstoff ein dunkelblaues amorphes Pulver dar. Aus Essigäther kristallisiert er in stumpfen, bronzeglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 160°.

0,1302 g Substanz gaben 14,7 ccm N bei 15° und 723 mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	11,89	12,56 %.

Die Reduktion des Indophenols vollzieht sich recht gut nach folgendem Verfahren:

Die noch feuchte Farbstoffpaste wird mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt und hierauf in einem Kolben unter Zugabe von Zinkstaub und Essigsäure in berechneter Menge unter kräftigem Schütteln reduziert. Es tritt gelinde Erwärmung ein, welche die Reaktion beschleunigt. Sobald die blaue Farbe verschwunden ist, wird ein Überschuß von Essigsäure zugegeben, um die entstandene Leukobase völlig in Lösung zu bringen und, nach dem Abfiltrieren des Zinkschlamms und völligen Auswaschen desselben mit verdünnter Essigsäure, das

Digitized by Google

in Lösung gegangene Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt, wobei natürlich das von der Reduktion des salzsauren p-Nitrosodimethylanilins mitgekommene Zink ebenfalls ausfällt. Nach dem Absaugen des Zinksulfidniederschlags wird derselbe wiederholt mit verdünnter Essigsäure aufgeschlämmt und abfiltriert, schließlich noch tüchtig ausgepreßt. Aus der essigsauren Lösung kann der Leukokörper mittels konzentrierter Sodalösung gefällt werden. Bei raschem Arbeiten fällt er in völlig weißen Flocken aus, die sich freilich beim Abfiltrieren, Auswaschen mit CO_2-haltigem Wasser und nachherigem Trocknen auf Tontellern schwach graublau färbten. Aus Wasser kristallisiert er in Nadeln vom Schmelzp. 161°. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren 62 %.

0,1229 g Substanz gaben 13,8 ccm N bei 19° und 719 mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}ON_2$:	Gefunden:
N	12,27	12,19 %.

Salze des Dimethyl-p-amidooxydiphenylamins. Sulfat. Die Base bildet mit Mineralsäuren farblose Salze. Das schwefelsaure Salz scheidet sich auf Zugabe ätherischer Schwefelsäure zur ätherischen Lösung des Leukokörpers als hellblauer Niederschlag aus. Auf Ton gestrichen und dann sofort mit heißem Wasser und Tierkohle behandelt, kristallisiert das Sulfat in langen, glänzenden Nadeln, die bei 156° schmelzen.

Das Chlorhydrat kann in ähnlicher Weise hergestellt werden, nur tritt hier sehr leicht Verschmierung ein.

Acetylierung des Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylamins. Die Leukoverbindung wird mit dem vierfachen Gewicht Essigsäureanhydrid während 2—3 Stunden am Rückflußkühler gekocht und darauf die Hauptmenge des Essigsäureanhydrids im Vakuum abdestilliert. Der braune Rückstand wird in Alkohol gelöst und die kalte Lösung unter Umrühren in verdünnte Sodalösung eingegossen. Aus der milchigen Flüssigkeit scheidet sich nach mehrstündigem Stehen das entstandene Acetylderivat in langen braunen Nadeln ab. Mehrfaches Umkristallisieren aus wasserhaltigem Alkohol in Gegenwart von Tierkohle liefert den Körper in Form von weißen Nadeln, die bei 131° schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser,

Digitized by Google

schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Anisol und Essigäther und wird durch Mineralsäuren und kaustische Alkalien (besonders leicht durch alkoholisches Kali) verseift.

0,5009 g Substanz verbrauchten 32,70 ccm $^1/_{10}$-n-NaOH = 38,58 % Essigsäure.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
Essigsäure	38,46	38,53 %.

Diese Zahlen entsprechen einem Diacetylderivat.

Dibenzoylderivat. Die Benzoylierung erfolgt nicht glatt; es tritt starke Verharzung auf. 5 g Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylamin werden mit 10 g Benzoylchlorid vermischt und das Gemisch während zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird dann längere Zeit mit Wasser und schließlich zur Entfernung von Benzoësäure mit verdünnter Natronlauge gekocht. Durch Verreibung des Rückstandes mit kaltem Alkohol gelingt es, harzige Bestandteile wegzuschaffen; eine weitere Reinigung des hierbei entstehenden hellbraunen Pulvers erfolgt durch wiederholtes Auflösen in Toluol, Ausfällen mit Petroläther und Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser und schließlich aus Toluol. Das reine Produkt stellt derbe Tafeln dar, die bei 210° schmelzen; es ist unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, löslich in Alkohol, Toluol, Benzol und Anisol.

0,1296 g Substanz gaben 7,1 ccm N bei 20° und 725 mm B.

	Berechnet für $C_{32}H_{24}O_2N_2$:	Gefunden:
N	6,42	6,36 %.

Durch Einwirkung von Alkylhalogen bilden sich gut kristallisierende Verbindungen, vermutlich Anlagerungsprodukte (Jodmethyl-, resp. Jodäthylderivate des Leukoindophenols).

5 g (1 Mol.) Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylamin werden in 30 g Methylalkohol gelöst und mit 8 g Jodmethyl (2 Mol.) während 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdunsten des Alkohols verbleibt eine dunkelgefärbte, harzige Masse, die nach einiger Zeit erhärtet. Nach dem Verreiben derselben verbleibt ein hellgraues Pulver, aus welchem durch Behandeln mit Wasser und Tierkohle prachtvolle Nadeln zu gewinnen sind, die beim wiederholten Umkrystallisieren beinah

Digitized by Google

weiße Farbe annehmen, in reinem Zustande einen Schmelzpunkt von 218° zeigen und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

0,2054 g Substanz gaben 0,1297 g AgJ.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}ON_2J$:	Gefunden:
J	34,26	34,18 %.

Auf gleichem Wege entsteht das Jodäthylderivat, das ebenfalls schöne, bei 207° schmelzende Nadeln darstellt.

0,1850 g Substanz gaben 0,1125 g AgJ.

	Berechnet für $C_{16}H_{21}ON_2J$:	Gefunden:
J	33,0	32,84 %.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist der Halogenalkylrest an den tertiär gebundenen Stickstoff angelagert. Versuche, die beiden Körper zu acetylieren, schlugen fehl; stets wurden Jodalkylgruppen abgespalten und die bez. Diacetylderivate erhalten.

Tetranitroderivat. Trägt man den weiter oben beschriebenen Diacetylkörper langsam in rauchende Salpetersäure (1,8 spez. Gewicht) ein, so geht er in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein orangegelber Körper aus, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser in Form gelber, kleiner, bei 228° (unter Zersetzung) schmelzender Blättchen gewonnen werden kann. Die Analysenzahlen stimmen auf ein Tetranitroderivat; beim Nitrieren sind die Acetylgruppen abgespalten worden.

0,1277 g Substanz gaben 23,25 ccm N bei 16° und 719 mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_9N_6$:	Gefunden:
N	20,58	20,53 %.

Einwirkung von salpetriger Säure. Das Bestreben, das Dimethylamidooxydiphenylamin in ein Nitrosoderivat überzuführen, mißlang. Wie auch die Versuchsbedingungen variiert werden wollten, stets trat Oxydation zum Farbstoff ein.

Mit Pikrylchlorid und der Base entsteht ein chlorhaltiges Additionsprodukt, das aus Alkohol in hellbraunen, langen Nadeln kristallisiert.

Schwefelfarbstoffe. Über die Bildung von Schwefelfarbstoffen aus Amidooxydiphenylaminen sind im hiesigen La-

Digitized by Google

boratorium bereits im Wintersemester 1900/1901 verschiedene Beobachtungen gemacht worden.[1])

Kurz darauf erschien eine Patentanmeldung[2]), in welcher die Darstellung eines rein blauen Farbstoffes aus Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylamin beschrieben ist.

Zur Gewinnung des Produktes benutzten wir nachträglich die dort gemachten Angaben als Grundlage.

20 g krystallisiertes Schwefelnatrium werden mit 4 g Wasser auf 90° erhitzt, dann mit 5 g Schwefelblumen versetzt und nach deren Lösung allmählich 10 g der feingepulverten Base in die Schmelze eingetragen. Unter öfterem Umrühren steigert man die Temperatur auf 110° und hält sie während 24 Stunden auf dieser Höhe unter zeitweisem Ersatz des verdunstenden Wassers. Als Schmelzgefäß dient zweckmäßig ein dickwandiges großes und weites Glasrohr, das in ein Ölbad taucht. Zur Reinigung[3]) wird die Schmelze in wenig Wasser gelöst und aus der tiefblauen Flüssigkeit das salzsaure Salz des Leukokörpers mit verdünnter (normaler) Salzsäure gefällt. Ein Überschuß an Salzsäure ist zu vermeiden. Der Niederschlag wird gründlich gewaschen, hierauf mit 200 ccm Wasser von 60° C. angerührt und mit so viel Normalsalzsäure versetzt, bis eben mit Methylorange saure Reaktion konstatiert werden kann. Der salzsaure Leukokörper des reinen Blaus ist in verdünnter Salzsäure löslich, während die Leukoverbindungen von Nebenprodukten (dunklere Farbstoffe) ungelöst bleiben.

Nach halbstündigem Digerieren auf dem Wasserbad unter häufigem Rühren erfolgt Filtration und nochmaliges, analoges Behandeln des Rückstandes. Diesmal genügen einige Tropfen Salzsäure. Die vereinigten Filtrate werden hierauf mit Natronlauge alkalisch gemacht und durch Einblasen von Luft der Farbstoff hergestellt. Durch Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure scheidet sich der Farbstoff in Form eines schlammigen Niederschlages ab, der nach dem Filtrieren zur Reinigung zweckmäßig ein zweites Mal durch Lösen und Fällen gereinigt wird.

---

[1]) R. Gnehm: „Notiz über Schwefelfarbstoffe". Z. f. angew. Ch. 1901, S. 226.

[2]) P. A. 9250 vom 18. Aug. 1900, ausg. 28. Jan. 1901 (Cassella).

[3]) D.R.P. 134947 (Cassella).

Digitized by Google

Der so erhaltene Farbstoff stellt ein bronzeglänzendes Pulver dar, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure, desgleichen in kaustischem Alkali löslich ist. Organische Lösungsmittel von ausgesprochenem basischem Charakter, wie Anilin, Dimethylanilin, Toluidin, Pyrdin etc. lösen beträchtliche Mengen des Farbstoffes auf, doch scheint dabei eine Veränderung einzutreten.

1. 0,1827 g Substanz gaben 0,3555 g $BaSO_4$.
2. 0,1593 g Substanz gaben 0,3088 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2S_3O_2$:		Gefunden:	
		1.	2.
S	28,57	26,78	26,67 %.

Die Analysen des aus einem Handelsprodukte (Immedialreinblau für Cops, Cassella) abgeschiedenen Farbstoffes lieferten ähnliche Werte. (Auch hier gelang es nicht, ein völlig aschenfreies Produkt zu erhalten; bei Berechnung der Analysenresultate mußte deshalb auf den Aschengehalt Rücksicht genommen werden).

Es wurden folgende Zahlen gefunden:

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2S_3O_2$:	Gefunden:	
C = 50,00	49,45	50,03 %
H = 3,57	4,21	4,32 „
N = 8,33	8,12	8,19 „
S = 28,57	26,42	26,95 „
O = 9,53	11,30	10,51 „.

Der gefundene Schwefelgehalt stimmt, wie man sieht, ziemlich gut mit den obigen Ziffern, die sich auf den selbst hergestellten Farbstoff beziehen.

Silbersalz des Schwefelfarbstoffes. Witt[1]) hat bereits auf die Eigenschaft der Schwefelfarbstoffe, schwer lösliche Metallsalze zu geben, aufmerksam gemacht Wird die Lösung des Farbstoffes in kaustischem Alkali mit einer ammoniakalischen Silbernitrallösung vermischt, so fallen blaue Flocken aus, die sich beim Trocknen in ein bronzeglänzendes Pulver verwandeln. Die Analysen von Salzen verschiedener Darstellungsart liefern Werte, die sich mit keiner Formel in

[1]) Ber. 7, 14.

Digitized by Google

Einklang bringen lassen. Ohne Zweifel ist die Zusammensetzung dieser Niederschläge keine einheitliche.

Das Zinksalz wird, ähnlich dem vorigen, in Form tiefblauer, amorpher Flocken gewonnen. (Die Bereitung geschah mit möglichster Sorgfalt und unter Anwendung eines mehrfach gereinigten Ausgangsmateriales).

0,1067 g Substanz gaben 0,0225 g ZnO.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_2S_2Zn$:	Gefunden:
Zn	16,40	16,93 %.

Bisulfitverbindung des Schwefelfarbstoffes. Die Darstellung einer gut kristallisierenden Bisulfitverbindung ist im D. R. P. 135952 beschrieben. In Abweichung der dortigen Angaben benutzten wir, an Stelle der Rohschmelze, den bereits gereinigten Schwefelfarbstoff. 10 g desselben wurden mit 20 g einer frisch bereiteten Bisulfitlösung von 40° Bé während 10 Stunden unter Rühren in der Kälte digeriert, dann mit 50 ccm Wasser verdünnt, das Ganze langsam auf 90° erwärmt und filtriert.

Beim Erkalten scheiden sich orangegelbe Nädelchen aus, deren Menge durch Zugabe einer konzentrierten Kochsalzlösung vermehrt werden kann. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus einer gesättigten, wäßrigen Schwefligsäurelösung und rasches Trocknen werden orangegelbe, feine, verfilzte Nadeln erhalten, die in trocknem Zustand ziemlich beständig sind.

0,0990 g Substanz gaben 0,2082 g $BaSO_4$.
0,1054 g Substanz gaben 6,2 ccm N bei 16° und 705,5 mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2S_2O_2 + NaHSO_3$:	Gefunden:
S	29,08	28,92 %
N	6,36	6,84 „ .

0,2110 g lufttrockne Substanz verloren bei 110° 0,0162 g H_2O.
0,2110 g Substanz gaben 0,0270 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2S_2O_2 + NaHSO_3 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,56	7,67 %
Na	4,83	4,24 „ .

Im D. R. P. 135952 ist für die Bisulfitverbindung eine um 2O reichere Formel:

$$C_{14}H_{12}N_2S_2O_4 + NaHSO_3 + 2H_2O,$$

Digitized by Google

aufgestellt. Es ist uns nicht gelungen, die Differenz aufzuklären. Auffällig ist, daß unsere Analysen von Schwefelfarbstoff, Zinksalz, der Acetyl- und Bisulfit-Verbindung, ausnahmslos Zahlen liefern, die ganz gut auf die um 20 Atome ärmere Formel stimmen.

Acetylierung des Leukokörpers. Enthält die Leukoverbindung Imid- oder Hydroxylgruppen, was nach Vidals Anschauungen vermutet werden darf, so müssen sich Acetylgruppen einführen lassen. Es ist dies in der Tat der Fall. Die direkte Acetylierung des Leukokörpers macht der Oxydation wegen einige Schwierigkeiten. Am besten geht man vom Farbstoff aus und verknüpft die Acetylierung mit der Reduktion.

4 g Schwefelfarbstoff werden möglichst fein gepulvert in 40 g Essigsäureanhydrid suspendiert und mit 4 g entwässertem Zinnchlorür versetzt. Nach kurzem Kochen ist die Masse entfärbt und geht in Lösung; das Kochen wird ca. eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler fortgesetzt, darauf gießt man in kaltes Wasser, sammelt die ausgeschiedenen krümeligen Flocken auf einem Filter, wäscht gründlich aus und trocknet. Durch mehrfaches Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Äther erhält man ein hellbraunes, amorphes Pulver, das in Essigäther und Ligroin unlöslich ist, sich schwer in Aceton und Anisol, kaum in Alkohol, leichter in Chloroform und Pyridin löst. Durch Kochen mit Alkali wird unter Abspaltung der Acetylgruppen der Schwefelfarbstoff regeneriert.

0,3168 g Substanz verbrauchten 15,35 ccm $n/_{10}$-NaOH.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S_2O_2(COCH_3)_2$:	Gefunden:
$COCH_3$	20,47	20,83 %.

Es sind somit zwei Acetylgruppen eingetreten.

Alkylierung des Schwefelfarbstoffes. 5 g Farbstoff werden in 10 g Schwefelnatrium und wenig Wasser gelöst und zu der Lösung unter kräftigem Schütteln tropfenweise Dimethylsulfat zugesetzt. Es tritt ein ekelerregender Geruch auf und aus der Lösung scheiden sich Flocken ab. Nach dem Waschen und Trocknen verwandeln sich diese in ein bronzeglänzendes Pulver, das in Schwefelalkali unlöslich ist, dagegen

Digitized by Google

von konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer, von konzentrierter Salzsäure mit blauvioletter Farbe gelöst wird. Die Eigenschaften des Körpers laden nicht zu weiterer Untersuchung ein.

Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen, die von den Farbenfabriken vorm. Bayer in einer Patentschrift[1]) mitgeteilt werden.

Abbauversuche am Schwefelfarbstoff. Um einen Einblick in die Natur dieses Farbstoffes zu erhalten, wurden zahlreiche Versuche durchgeführt, leider ohne den erhofften Erfolg. Trotzdem seien einige derselben nachstehend erwähnt.

Reduktionsversuche:

a) Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure führen stets zum Leukokörper.

b) Mit Jodwasserstoffsäure (3 g Farbstoff und 20 g Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gewicht wurden während 10 Stunden am Rückflußkühler erhitzt) entsteht unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein schwarzer, harziger Kuchen (S- und J-haltig), aus welchem kein analysierbares Produkt isoliert werden konnte.

Behandlung im Rohr unter Druck bei 180°—200° ergibt kein besseres Resultat.

c) Jodwasserstoffsäure und roter Phosphor reagieren sehr energisch unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung eines braunen Harzes, dessen Beschaffenheit für die Weiterverarbeitung keine Aussicht bot.

d) Zinkstaubdestillation. Ein Gemisch aus ca. 3 g fein gepulverten Farbstoffs und der 10fachen Menge gut getrockneten Zinkstaubes wird in ein Verbrennungsrohr eingefüllt, dessen vorderer Teil mit Zinkstaub überzogene Bimsteinstücken enthält. Am einen Ende befindet sich eine Vorlage, die mit einigen Waschflaschen in Verbindung steht. Das Erhitzen geschieht in Wasserstoffstrom. Es tritt lebhafte Gasentwicklung auf und im Verbrennungsrohr sammeln sich geringe Mengen einer kristallisierten Substanz an. Trotz mehrfacher

[1]) D.R.P. 134176.

Digitized by Google

Wiederholung des Versuches war es nicht möglich, diesen Körper in ausgiebigerem Maße zu gewinnen. Abänderungen in der Versuchsanordnung und Arbeitsweise (z. B. Destillation aus kleinen Glasretorten) hatten keinen besseren Erfolg.

2. p-Amidotolyl-p-oxydiphenylamin.

Für die Darstellung dieses Körpers, welcher dem Immedialindon[1]) zugrunde liegt, geht man vom entsprechenden Farbstoff aus.

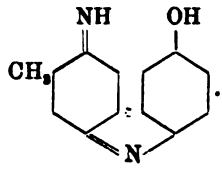
Zur Bereitung desselben werden 50 g (1 Mol.) p-Amidophenol und 49 g (1 Mol.) o-Toluidin in 250 g Alkohol gelöst und diese Lösung in 2 l auf 0° abgekühltes Wasser gegeben. Zur Oxydation dient zweckmäßig Eisenchlorid; auch Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder Essigsäure sind verwendbar, während Natriumhypochlorid den Dienst versagt. Für obige Mengen sind 300 g $FeCl_3$ (4 Mol.) erforderlich, welche in 1 l Wasser gelöst, langsam unter gutem Umrühren zu der konstant auf 0° gehaltenen Emulsion der Farbstoffkomponenten gleichzeitig mit einer konzentrierten Natriumacetatlösung (500 g = 4 Mol. Natriumacetat in $^1/_2$ l Wasser) zufließen gelassen werden. Letzteres hat den Zweck, die in Freiheit gesetzte Salzsäure abzustumpfen; zugleich bewirkt es in prompter Weise das völlige Aussalzen des Farbstoffes, der sich in schwarzgrünen, ziemlich großen Flocken abscheidet. Die geringe Löslichkeit in kaltem Wasser gestattet ein gründliches Auswaschen auf dem Nutschfilter bis zum Verschwinden der anorganischen Salze.

Der trockne Farbstoff stellt ein dunkelgrünes amorphes Pulver dar, das nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Er ist löslich in Pyridin, in verdünntem Alkali, schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Anisol, unlöslich in Äther, Petroläther, Essigäther, Aceton, Benzol und verdünnten Säuren. Das Verhalten des Körpers zu Alkalien und Säuren entspricht einem Oxyindamin:

---

[1]) A.P. 709151 (Cassella).

Digitized by Google



Reduktion des Farbstoffes. Die gut gewaschene Farbstoffpaste wird in verdünntem Alkali gelöst und mit etwas mehr als der theoretischen Menge Schwefelnatrium reduziert. Die Reduktion geht bereits in der Kälte vor sich, wird aber durch gelindes Erwärmen gefördert. Sobald die dunkelviolette Farbe in Rotbraun umschlägt, säuert man mit Essigsäure an und fällt dadurch den gebildeten Leukokörper in Flocken aus. Zur Reinigung kann er in überschüssiger Essigsäure gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Natriumkarbonat wieder präzipitiert werden.

Will man direkt zum Leukokörper gelangen, so empfiehlt es sich, das in der P. A. 10385 (Cassella) angegebene Verfahren einzuschlagen.

20 g p-Amidophenol und 19,5 g o-Toluidin werden in 400 ccm Wasser und 60 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die in einer Kältemischung auf 0° abgekühlte Flüssigkeit durch ziemlich rasche Zugabe einer Lösung von 40 g Natiumbichromat in 400 ccm H_2O oxydiert. Zugabe einer konzentrierten Lösung von 150 g kristallisiertem Schwefelnatrium bewirkt Reduktion. Nach Beendigung des heftigen Aufschäumens wird in das Gemisch des Leukokörpers mit Chromhydroxyd bis zum lebhaften Sieden der breiigen Masse Wasserdampf eingeleitet und hierauf am Heißwassertrichter filtriert. Das hellgelbe Filtrat scheidet alsbald voluminöse, gelbliche Flocken der gewünschten Leukoverbindung ab, deren völlige Ausfällung durch Zugabe von Natriumbikarbonat bewirkt werden kann. Durch wiederholtes Auskochen des Chromhydroxydniederschlages kann noch ein weniges des Leukokörpers gewonnen werden. Dieser Weg liefert gleich von vornherein ein sehr reines Produkt. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser entstehen hellgelbe, derbe Nadeln vom Schmelzp. 159°—160° Diese sind aber selbst in trockenem Zustande ziemlich leicht oxydabel, so daß nach wenigen Stunden die gelbe Farbe einer

Digitized by Google

dunkelgrünen Platz macht. Der Körper ist schwer löslich in kaltem, besser in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Anisol, Essigäther, schwer löslich in Chloroform, Ligroïn, Äther, unlöslich in Petroläther.

0,1426 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 16° und 720 mm B.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
N	13,08	12,97 %.

Die Salze dieses Körpers (mit Salzsäure und Schwefelsäure) gehen an der Luft sofort in eine zähe Schmiere über.

Die Acetylverbindung konnte durch Ausfällen der ätherischen Lösung des Leukokörpers mittels Acetylchlorid dargestellt werden. Sie stellt ein graues Pulver dar, das leider durch kein Lösungsmittel in kristallisierte Form überzuführen war.

3. Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylaminthiosulfosäure.

Einen Schwefelfarbstoff von lebhafter reinblauer Nüance liefert die Thiosulfosäure des Leukoindophenols.[1]) Die Bildung der letzteren erfolgt ohne erhebliche Schwierigkeiten; dagegen wollte die Reindarstellung nicht gelingen. Nichtsdestoweniger lassen wir die Beschreibung der Darstellung folgen.

30 g (1 Mol.) Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure werden mit 11 g (1 Mol.) Phenol in einer Lösung von 12 g Soda in 1000 ccm Wasser gelöst, und die auf 0° abgekühlte Lösung mit 2 Mol. zweiprozent. Natriumhypochloridlösung oxydiert. Da ein Überschuß an Oxydationsmittel den Farbstoff zerstört, wird gegen Schluß der Operation an herauspipettierten Proben durch weitere Zugabe von Natriumhypochlorid der Endpunkt der Oxydation festgestellt.

Mit Kochsalz kann das Natriumsalz des Farbstoffs aus seiner tiefblauen Lösung in Form intensiv grün schillernder Blättchen ausgefällt werden. Dieselben sind durch Umsalzen

---

[1]) Der Schwefelfarbstoff aus der Thiosulfosäure des Indophenols selbst ist im Zus.-Pat. v. 12. März 1902 zu Fr.-P. 298075 (Ges. f. chem. Ind.) erwähnt.

Digitized by Google

reiner zu erhalten und stellen in getrocknetem Zustand ein kristallinisches grünglänzendes Pulver dar, das in Wasser sehr leicht, in organischen Lösungsmitteln hingegen nicht löslich ist.

Die Reduktion zum Leukokörper gelingt glatt und beinahe quantitativ mit Hilfe von Schwefelwasserstoff. Wird in die Lösung des Na-Salzes Schwefelwasserstoff eingeleitet, so scheidet sich im Verlaufe weniger Minuten unter Entfärbung ein hellgelber Niederschlag ab, der abfiltriert und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wird. Er läßt sich ohne starke Nachoxydation auf Ton trocknen, und stellt ein gelbes, amorphes Pulver dar. Da eine Kristallisation nicht gelingen wollte, so wurde dasselbe in Natronlauge gelöst, unter Zusatz von Traubenzucker (um Oxydation zu vermeiden) aufgekocht, dann aus der hellgelben Lösung durch rasches Einleiten von CO_2 der Leukokörper ausgefällt. Er ist in Natriumkarbonat, beszw. Bikarbonat unlöslich.

Die Analysen führten zu keinen brauchbaren Werten.

(Ein 2. Teil folgt.)

Digitized by Google

Weiteres über Thujylderivate;

von

J. Kondakow und V. Skworzow.

Von dem einen von uns[1]) wurde festgestellt, daß die Haloïdanhydride des Thujylalkohols, dargestellt vermittels Haloïdverbindungen des Phosphor oder durch Bearbeiten mit Haloïdwasserstoffsäuren, sich von einander durch den Gehalt an Isomeren unterscheiden, die leicht oder schwer die Haloïdwasserstoffsäuren abspalten. Die ersteren von ihnen, wie auch in den übrigen von Kondakow untersuchten Fällen, bestehen aus Gemengen von tertiären Haloïdanhydriden mit sekundären, die anderen aber ausschließlich aus sekundären; diese letzteren zeigen sich so wenig geneigt, die Haloïdwasserstoffsäuren abzuspalten, daß sie beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge eher einen Alkohol als einen Kohlenwasserstoff geben.

Der Kohlenwasserstoff, welcher aus den Thujylhaloïdanhydriden erhalten wurde, welche die Haloïdwasserstoffsäuren leicht abspalten, erwies sich seinerseits als Gemenge zweier, von einander scharf durch ihre Eigenschaften unterscheidbarer Isomeren.

Das eine von ihnen wurde als ein echter bicyklischer Kohlenwasserstoff, Thujen, erkannt, auf Grund von Vergleichen sowohl der physikalischen als auch einiger chemischen Eigenschaften unseres niedrig siedenden Kohlenwasserstoffs mit dem Kohlenwasserstoff, erhalten aus dem Thujylxanthogenat. Bei der näheren Untersuchung dieses letzteren Thujens wurde gefunden, daß auch er nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemenge zweier chemischer Isomeren besteht[2]), was jetzt auch vollständig von Tschugaeff[3]) bestätigt wird.

Da aber der Thujylxanthogensäureester für ein echtes sekun-

---

[1]) Chem. Zeitung **1902**, 26, 720.

[2]) Dies. Journ. [2] **67**, 573 (1903).

[3]) Dissertation: „Untersuchungen auf dem Gebiete der Terpene und des Kampfers". Moskau 1903.

Digitized by Google

däres Derivat angesehen wird, obgleich dies sehr zweifelhaft ist und der Kontrollversuche bedarf, so besteht das Thujylchlorid augenscheinlich aus einem Gemisch von tertiärem und sekundären, daher müssen aus dem ersteren zwei isomere Thujene erhalten werden, aus den zweiten sind außerdem noch zwei zu erwarten, von denen das eine Isomere eine Pseudokonstitution haben wird, d. h. ein Pseudothujen vorstellen wird. Weil aber eine derartige Konstitution von Semmler[1]) dem Sabinen zugeschrieben wird, so wurde der Vollständigkeit wegen in den Kreis unserer Untersuchungen auch dieser Kohlenwasserstoff eingeschlossen. Beim Vergleich des Verhaltens aller dieser Kohlenwasserstoffe, welche eine Gruppe bilden, zu den Haloïdwasserstoffsäuren wurde gefunden, daß das Thujen aus dem Xanthogenat, das Sabinen und unser Thujen Transterpinderivate geben, bei den ersteren mit einer geringen Beimengung flüssiger, noch nicht näher untersuchter Dihaloïdverbindungen, während das Thujen aus den Thujylhaloïdanhydriden bedeutende Mengen flüssiger Dihaloïdderivate gibt. Zur Aufklärung der Natur dieser letzteren und zur Erklärung der Ursachen, welche ihr Entstehen veranlassen, wurden jetzt zwei Reihen von Versuchen ausgeführt. Erstens wurden diese flüssigen Haloïdderivate mit wäßrigem Alkohol behandelt, um sie nach Flawitzky[2]) und Baeyer[3]) in Terpin umzuwandeln. Allein nach einem halben Jahre hatten sich weder die Chlor- noch die Bromverbindungen bei diesen Bedingungen verändert, es wurde nur sehr wenig Cis-Terpin erhalten, welches sich auf Kosten des als Beimengung gebliebenen Dihaloïdderivates des Transterpins gebildet hatte. So gab das Dibromid aus dem Thujen mit der Siedetemperatur 152°—170°; $d_{20°} = 0{,}8297$; $n_{D20°} = 1{,}45509$; MR. = 44,48; $(\alpha)_{D20°} = -3° 45'$, nach einer derartigen Bearbeitung bei der Destillation ein Produkt, welches bei 11 mm bei 134°—135° siedet, mit einer geringen Beimengung von der Siedetemperatur 70°—134°.

Das erste Produkt, bestehend aus dem Dibromid $C_{10}H_{18}Br_2$, spaltet nach dem Bearbeiten mit alkoholischer Kalilauge bei

---

[1]) Ber. 33, 1455 (1900).
[2]) Ber. 12, 2356 (1880).
[3]) Ber. 26, 2865 (1893).

Digitized by Google

120° leicht 2 Mol. Bromwasserstoffsäure ab und gibt einen Kohlenwasserstoff von der Siedetemperatur 179°—185°; $d\frac{18°}{4°} = 0{,}8449$; $n_D = 1{,}48074$; MR. = 45,78; $(\alpha)_D = -0° 38'$. Sein Geruch erinnert an Kohlenwasserstoffe der Allenreihe. Mit Säuren färbt er sich kirschrot.

Seine Lösung in Essigsäure färbt sich von einem Tropfen Schwefelsäure in dem Augenblicke, wo er hinzugefügt wird, gelb, die Färbung wird dann intensiv kirschrot. Diese Tatsache gibt einigen Grund anzunehmen, daß die flüssigen Dihaloïdverbindungen sich hauptsächlich auf Kosten des hochsiedenden Anteils unseres Thujens bilden, d. h. aus dem Isothujen (Tanaceten (Thujen)) von Semmler, wie schon früher vorausgesetzt wurde. Folglich entstehen die festen Dihaloïdanhydride, welche sich zum Trans-Terpin umwandeln, auf Kosten der echten bicyklischen Thujene. Beim Abspalten von 2 Mol. Haloïdwasserstoffsäure verwandeln sich die flüssigen Dihaloïdverbindungen, in das Isothujen zurück.[1]) Daraus scheint es erklärlich, daß sowohl die Addition der Haloïdwasserstoffsäuren zum Isothujen, als auch das Abspalten dieser Säuren von ihm in ein und derselben Richtung vor sich geht, natürlich bedarf dieses noch weiterer Kontrollversuche. Zur Kontrolle, ob wirklich die flüssigen Dihaloïdverbindungen dem Isothujen entsprechen, wurden mit diesem Kohlenwasserstoff folgende Versuche ausgeführt. Zu seiner Darstellung wurde das Thujon mit dem Drehungsvermögen $(\alpha)_{D^{20°}} = +74° 26'$ nach Leuckart zum Amin reduziert. Dieses siedete bei 764 mm bei 198° bis 205° bei 14 mm bei 75°—90°; $d_{17°} = 0{,}876$; $n_D = 1{,}46782$; $(\alpha)_D = +22{,}34°$. Das Chlorwasserstoffsalz schmolz bei 210° bis 214°; $(\alpha)_{D^{16°}} = +32{,}67$ (in alkoholischer Lösung). Nach dem Zerlegen dieser Chlorwasserstoffsalze wurde ein optisch inaktiver Kohlenwasserstoff erhalten, er siedete bei 171°—176°; $d_{17°} = 0{,}8400$; $n_D = 1{,}4789$; MR. = 45,77, berechnet 45,24 Folglich ist seinen Eigenschaften nach dieser Kohlenwasserstoff fast ganz gleich dem „Tanaceten" von Semmler und ebenso dem „Isothujen" und „Thujen". Die Ausbeuten sind sehr gering, da aus 85 g Thujon nur 10 g erhalten wurden.

[1]) Vielleicht mit einer Beimengung von Metacymolderivaten.

Digitized by Google

Beim Behandeln dieses Kohlenwasserstoffs mit starker Chlorwasserstoffsäure entsteht anfangs eine intensive kirschrote Färbung. Ein großer Teil bleibt dabei verharzt, und ein geringer Teil gibt ein flüssiges Dichlorid, welches nicht bei -20^0 fest wird, sogar nicht beim Infizieren mit Dipentendichloridkristallen; es siedet bei 10 mm bei 108^0—110^0; $d = 1{,}0652$; $n_D = 1{,}48670$; MR. = 56,38, berechnet nach Conrady für $C_{10}H_{18}Cl_2 = 55{,}90$; es ist optisch inaktiv.

Die Chlorbestimmung gab folgendes:

0,6425 g Substanz gaben 0,840 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}Cl_2$:	Gefunden:
Cl	33,65	32,32 %.

Dieses Dichlorid[1]) gibt, ähnlich dem Dichlorhydrat des Dipentens, die Ribansche Reaktion.[2])

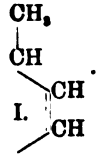
Auf solche Weise wird durch diese beiden Versuchsreihen, mit großer Wahrscheinlichkeit, die Frage über das Entstehen der flüssigen Dihaloïdhydrate aus dem Thujen, dargestellt aus den Thujylhaloïdanhydriden, aufgeklärt. Gleichzeitig wird es auch wahrscheinlich, daß das Isothujen, Tanaceten, Thujen und Isothujen aus den Aminen nicht ganz identisch sind mit dem Isothujen, welches in unserem Thujen enthalten ist, ebenso mit dem aus dem Dibromid, wenn wir nach der verschiedenen Siedetemperatur und anderen Eigenschaften urteilen. Das erstere siedet bei 172^0—175^0 oder bei 14 mm bei 60^0—63^0, oder bei 170^0—172^0, das zweite aber bei 183^0 oder 179^0—185^0. Dieser Unterschied, wie man annehmen kann, hängt unter anderem davon ab, daß sie entweder verschiedene Konstitution haben, oder daß sie ein Gemenge verschiedener Isomeren in verschiedenen Verhältnissen vorstellen. Man kann nicht umhin hier zu bemerken, daß viel Isothujen beim Behandeln mit Säuren, wie gesagt, verharzt und so verloren geht. Ob diese Eigenheit nicht einem der erwarteten Isomeren zukommt? Wenn aus der Gesamtheit oben angeführter Versuche genügend die Entstehungsursache der flüssigen Dihaloïdverbindungen aus unserem Thujen aufgeklärt wird, so wird

[1]) Das Defizit an Cl hängt augenscheinlich von nicht faßbaren Beimengungen ab.

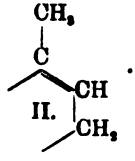
[2]) Ein Beweis, daß die Reaktion wenig überzeugend ist.

Digitized by Google

nicht durch dieselbe die Entstehungsursache der Dihaloïdverbindungen erklärt, welche bei dem echten Thujen aus dem Xanthogenat erhalten werden. Von den verschiedenen Erklärungen wird wohl die allereinfachste die Annahme sein, daß in diesem Thujen eine geringe Menge Isothujen enthalten ist. Anderseits kann diese Ursache darauf fußen, daß das bicyklische Thujen beim Behandeln mit Haloïdwasserstoffsäuren teilweise sich zu Isothujen isomerisiert. Drittens kann es noch abhängen von der Uneinheitlichkeit der Thujene. Gegenwärtig ist nach unseren Untersuchungen[1]), welche von Tschugaeff[2]) nachgeprüft und bestätigt wurden, nicht zu zweifeln, daß das „eigentliche" Thujen aus dem Xanthogenat aus zwei Strukturisomeren besteht, das eine hat eine niedere Siedetemperatur, ein kleineres spezifisches Gewicht und ist rechtsdrehend. Dieses Isomere, welches von uns genügend rein isoliert worden ist, ist seiner Reaktionsfähigkeit nach vollständig einem der Fenchene und Bornylene ähnlich. Sich auf die Gesetzmäßigkeit der Abspaltbarkeit der Elemente des Wassers vom Thujylalkohol stützend, kann man voraussetzen, daß dieses Isomere folgende Konstitution besitzen wird:



Folglich wird beim zweiten Isomeren die Doppelbindung sich beim Methyl befinden:



Aus diesen beiden Kohlenwasserstoffen können sich bei der Addition der Elemente der Haloïdwasserstoffe verschiedene Dihaloïdderivate bilden, wobei dasjenige, welches die Haloïd-

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

Digitized by Google

atome im Ringe enthält, nach Analogien zu urteilen flüssig sein wird.

Zur größeren Beweiskraft dieser wahrscheinlichen indirekten Schlüsse über die Konstitution der Thujene aus dem Xanthogenat und dann der Haloïdwasserstoffverbindungen waren direkte Versuche notwendig, welche sie bestätigen konnten. Zur Beseitigung dieser Mängel wurden verschiedene Fraktionen des Thujens aus dem Xanthogenat mit Kaliumpermanganat von verschiedener Stärke oxydiert. Dabei wurde konstatiert, daß das niedriger siedende Isomere des Thujens sich schwerer oxydiert, als das höher siedende. Beim weiteren Oxydieren des ersteren Thujens wurde aus ihm zuletzt ein Thujen mit starker Rechtsdrehung erhalten. Unter den neutralen Oxydationsprodukten fanden sich flüchtige Aldehyde und Ketone, die noch nicht untersucht worden sind. Es entstehen außerdem flüchtige und nicht flüchtige Säuren, die einen von den letzteren sind flüssig, die anderen fest. Von den festen Säuren sind besonders charakteristisch drei: eine mit dem Schmelzp. 146°—147°, d. h. Thujylkampfersäure, Homo-Tanacetondikarbonsäure[1]); die andere mit dem Schmelzpunkt 141°, d. h. die α-Tanacetondikarbonsäure nach Semmler.[2]) Die dritte Säure hat die Schmelztemperatur 116°—117° der β-Tanacetogendikarbonsäure desselben Forschers. Die erstere Säure bildete sich augenscheinlich bei der Oxydation des niederig siedenden Thujens I, wie Kampfersäure aus dem Bornylen, die beiden letzteren aus dem hochsiedenden Isomeren II, und stellen weitere Oxydationsstadien vor, wahrscheinlich von den primären Oxydationsprodukten, den Ketosäuren, welche von uns noch nicht isoliert worden sind.

Falls aber das eine der Thujene aus dem Xanthogenat auf solche Weise eine Doppelbindung hat, —CH=CH—, so kann man ihm die Bildung flüssiger Dihaloïdverbindungen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zuschreiben.

Was die Bildung der Thujylkampfersäure aus dem Thujon selbst bei der Oxydation mit unterchlorig-, unterbromig- oder unterjodigsaurenen Salzen anbelangt, so ist dies vollständig verständlich und analog der Bildung der Kampfersäure aus dem Kampfer. Beim Thujon, sowohl bei acyklischen als auch bei cyklischen Ketonen hat diese Reaktion darin eine unterscheidende Besonderheit, daß sie nach zwei Richtungen ver-

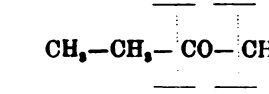
---

[1]) Ann. Chem. 272, 104 (1892); 275, 180 (1893); Ber. 36, 4368 (1903).

[2]) A. a. O.

Digitized by Google

läuft, sowohl auf der einen, als auch der anderen Seite der Carbonylgruppe:



Zur endgültigen Entscheidung der für das erstere strittigen Frage über die Konstitution des Thujons, oder richtiger über die Lage der Diagonalbindung in ihm, bleibt übrig, die Eigenschaften der α- und β-Tanacetogendikarbonsäure zu untersuchen, unter anderem ihr Verhältnis zu den Haloïdwasserstoffsäuren, was schon von uns vorgenommen worden ist. Bei der Darstellung der α-Säure für unsere Zwecke aus dem Sabinol nach Fromm und gleichzeitigen Vergleichsversuchen seiner Untersuchungen stießen wir auf zwei Schwierigkeiten. Erstens erwies sich die Darstellung eines reinen Sabinols von der konstanten Siedetemperatur 208°—209°, welche Fromm angibt, durchaus nicht so einfach, zweitens ist anderseits die Ausbeute an α-Tanacetogendikarbonsäure aus ihm bei weitem nicht die theoretische. Die Einzelheit dieser Untersuchungen gedenke ich besonders mitzuteilen. Jetzt halte ich aber es für notwendig, auf die Erwiderung zu antworten, welche von Tschugaeff[1]) und Semmler[2]) gegen die von mir vorgeschlagene Formel des Thujons veröffentlicht haben.

Im Prinzip kann man die Erwiderung beider Forscher, da diese wesentlich übereinstimmen, auf folgendes zurückführen. Beide weisen auf den großen Unterschied des spezifischen Gewichts vom Tanaceton (0,9180—0,9229 bei 20°) und Caron (0,9560 bei 20°) hin, welcher scheinbar gegen die Ähnlichkeit der Konstitution dieser beiden Ketone spricht. Ich möchte diesen allgemein bekannten Unterschied der beiden Ketone durch die Verschiedenheit der Lage des Trimethylenringes zum Carbonyl erklären, bemerke aber dabei, daß überhaupt nur nach dem spezifischen Gewicht über den Unterschied oder die Ähnlichkeit der Konstitution irgend welcher Verbindungen zu urteilen recht schwer ist, da z. B. bekannt ist, daß die ihrem Baue nach so verschiedenen Ketone wie Fenchon, Pinocamphon und Caron ein erstaunlich gleiches spezifisches Gewicht haben, anderseits haben nahestehende Kohlenwasserstoffe, wie das Sabinen, das bicyklische Thujen, sowohl das rechte, als auch das linke, welche sich nur durch die Lage der Doppelbindung bei gleicher inneren Struktur unterscheiden, verschiedenes spezifisches Gewicht. Wenn die Verschiedenheit

[1]) Chem. Zeit. 27, 970 (1903).
[2]) Ber. 36, 4367 (1903).

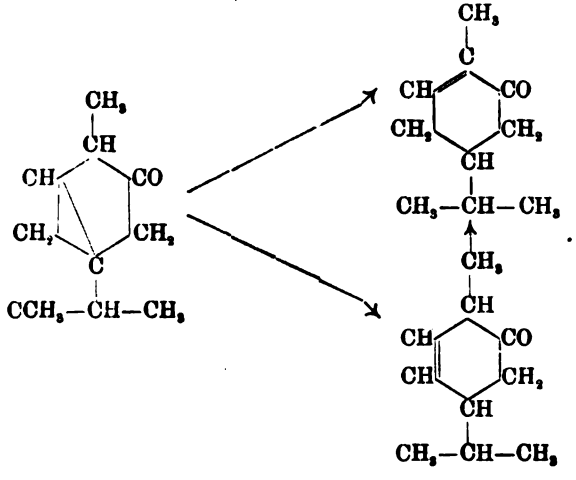
Digitized by Google

des spezifischen Gewichts des Tanacetons und Carons, auf welche eben hingewiesen wurde, überhaupt gegen meine Formel spricht, so spricht sie ebenso sehr wenig zu Gunsten von Semmlers Formel, und im besonderen weist sie nicht darauf hin, daß die Diagonalbindung im Tanaceton wirklich sich an der Stelle befindet, auf welcher sie in der Formel von Semmler gefolgert wird.

Sowohl Tschugaeff als Semmler weisen weiter darauf hin, daß das Entstehen des Carvotanacetons aus dem Tanaceton nach meiner Formel ohne „Wanderung der Doppelbindung" (Tschugaeff)[1]) „äußerst schwer verständlich" sei, „wenn wir nicht weitgehende Wanderungen von doppelten Bindungen annehmen wollen." (Semmler).[2])

Meiner Anschauung nach kann man diese Umwandlung aus meiner Formel ohne besondere Schwierigkeiten ableiten, ebenso, wie aus der Formel von Semmler, dabei hat sie eine völlige Analogie mit der Umwandlung des Tanacetons in das Isothujon.

So kann sich das Carvotanaceton nach der Thujonformel von Semmler auf zweierlei Art bilden:

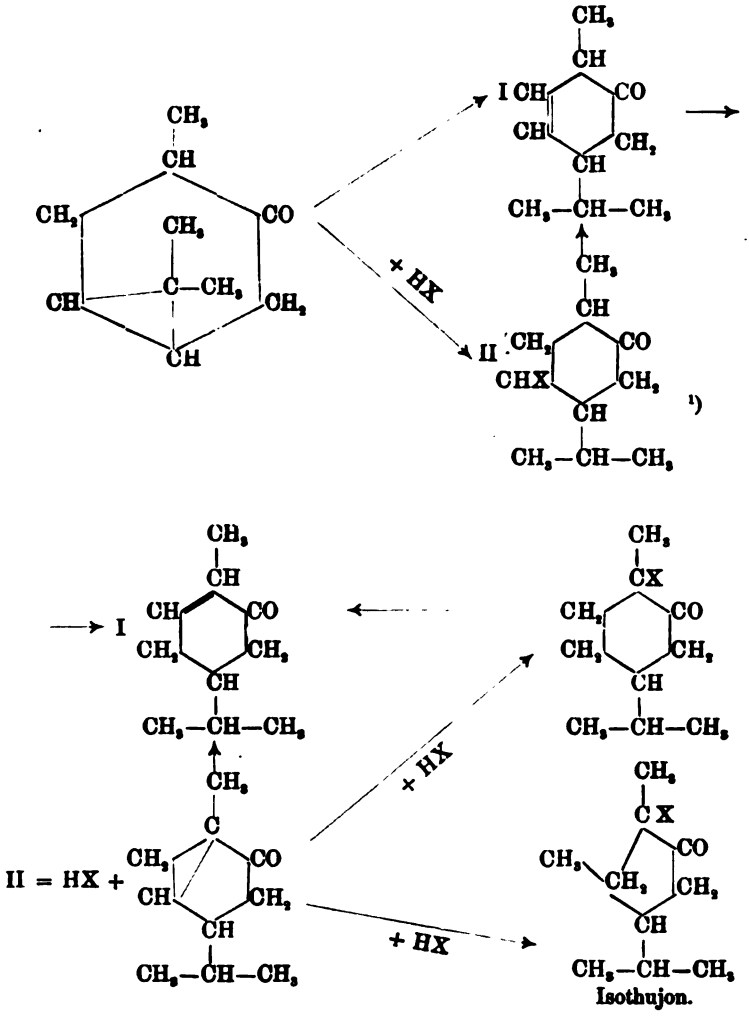


Nach meiner Tanacetonformel verläuft diese Umwandlung nach folgendem Schema:

---

[1]) Dissertation. Über Untersuchungen auf dem Gebiete der Terpene und des Kampfers, S. 129—171. (Moskau 1903).
[2]) Ber. 36, 4367 (1903).

Digitized by Google



Tschugaeff behauptet außerdem, daß die Abwesenheit einer fertigen Isopropylgruppe in meiner Thujonformel nicht durch die Eigenschaften und Umwandlungen der Thujylderivate bestätigt wird.

---

[1]) Diese Erklärung findet einen Stützpunkt in der von mir untersuchten Isomerisation sekundärer hydroaromatischer Alkohole zu tertiären, im besonderen durch die Umwandlung des β-Methylcyklohexanols durch α- zum tertiären Alkohol.

Digitized by Google

Das Überzeugende dieser Anführung ist sehr zweifelhaft, weil bis jetzt die Beweise für die Anwesenheit einer fertigen Isopropylgruppe in der Thujylreihe fehlen.

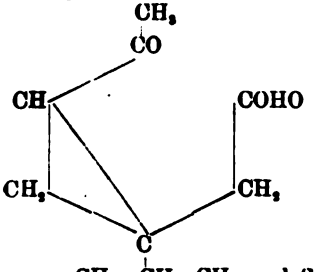
Das Anerkennen einer nicht fertigen Isopropylgruppe in der Thujylreihe nähert diese nach meiner Anschauung einer großen Menge anderer Terpenderivate mit einer Diagonalbindung, welche das Isopropyl in potentieller Form enthalten, weiter wird es noch durch folgende Tatsachen bestätigt:

1. Die von uns festgestellte Umwandlung der Verbindungen in der Thujylreihe zu Terpinderivaten.

2. Der einfache Übergang des Sabinolglycerins zum Cuminalkohol.

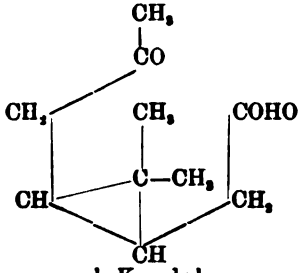
3. Die Umwandlung der α-Tanacetogenbikarbonsäure, welche, wie alle α-Thujylderivate, Diagonalbindung enthält, beim Schmelzen mit Ätzkali zu Isopropylbernsteinsäure.

An die eben angeführten Erwiderungen von Tschugaeff schließt sich die Erwiderung von Semmler über die schwer verständliche Umwandlung der α-Tanacetketokarbonsäure zur β-Tanacetonketokarbonsäure an. Ich sehe auch hier keinerlei Schwierigkeiten. Der Bau der α-Tanacetketokarbonsäure kann ein folgender sein:



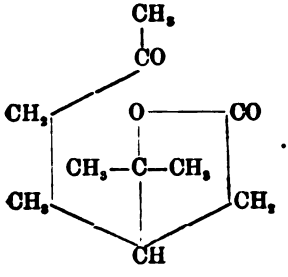
nach Semmler.

oder



nach Kondakow.

Von dieser Säure ist aus den Untersuchungen von Tiemann und Semmler[1]) bekannt, daß sie unter der Einwirkung von Schwefelsäure sich verwandelt zu Methoäthylheptanonolid:



Die Entstehung derselben erklärt sich sehr einfach durch meine Tanacetonformel, gleichzeitig wird dadurch die Abwesenheit einer fertigen Isopropylgruppe in dieser Säure bestätigt, außerdem gibt diese Umwandlung den Schlüssel zum Verständnis der Umwandlung der α-gesättigten Säure zur β-ungesättigten aus dem Tanaceton. Die intermediäre, nicht isolierte Oxy-

[1]) Ber. 29, 548 (1896); 30, 486 (1897).

Digitized by Google

säure, welche ein Hydratationsprodukt der α-Säure vorstellt und ihren Derivaten entspricht, erinnert nach ihrer Konstitution und ihren Eigenschaften an die Additionsprodukte HX zu dem Dihydrocarvon, welche sich, wie aus unseren Untersuchungen bekannt ist, nur in der Abwesenheit von Wasser bilden und so wenig beständig in Gegenwart derselben sind, daß sie sich zu Carvenon umwandeln, wahrscheinlich durch das Caron, oder durch das noch nicht bekannte ungesättigte Keton $\Delta_{4,8}$. Anderseits ist der Übergang des Terpineols vom Schmelzp. 35° (Baeyer) zum tertiären Menthol bekannt, ein Übergang, welcher im gewissen Grade als ein intermediäres Glied in der Kette dieser isomeren Umwandlungen erscheint und uns den Übergang der α-Thujylsäuren zu β-Säuren verständlich macht.

Zur endgültigen Entscheidung, wo sich tatsächlich die Diagonalbindung im Tanaceton befindet, muß man alle Aufmerksamkeit auf die Additionsprodukte von HX zu α- und β-Thujylsäuren lenken, was zum Teil von den Forschern bereits geschehen ist[1]), aber noch zu keinen entscheidenden Resultaten geführt hat. Meine Antwort auf die Erwiderungen von Tschugaeff können die, welche sich darüber orientieren wollen, in der Broschüre finden: „Zur isomeren Umwandlung in der Thujylreihe und zur Konstitution des Thujons. Jurjew 1903."

10. Januar 1904. J. Kondakow.

Erklärung;

von

Ernst von Meyer.

Herr Prof. Dr. H. Finger (Darmstadt) teilt mir mit, daß in seiner Habilitationsschrift das o-Amidobenzhydrazid, das kürzlich C. Thode auf meine Veranlassung zum Gegenstand einer ausführlichen Studie gemacht hat (dies. Journ. Bd. **69**, S. 92), schon ziemlich ausführlich behandelt worden ist. Ich bedauere aufs Lebhafteste, daß der Inhalt der genannten Schrift, von der ich damals Kenntnis erhielt, sowie eine kurze Notiz in diesem Journal (Bd. 48, S. 92, 1893), im Laufe der Jahre meinem Gedächtnis vollständig entschwinden konnte; sonst hätte ich, wie wohl kaum zu versichern nötig ist, das Gebiet meines alten Schülers gewiß nicht betreten.

Dresden, 26. Februar 1904.

[1]) Ber. 30, 423 (1897).

Digitized by Google

Theoretische Betrachtungen über den Ursprung und das Wesen der chemischen Elemente;

von W. Hentschel.

Vor 15 Jahren habe ich den Gedanken ausgesprochen[1]), daß man die Materie als eine Häufung strahlender Energie ansehen dürfe, und ich entwickelte hierbei eine Vorstellung, wie man sich den Vorgang, der zu dieser Häufung geführt hat, denken könne. Meine Auffassung hat nun durch das Bekanntwerden der radioaktiven Stoffe eine Bestätigung gefunden. Unter diesen Umständen sei es mir gestattet, hier nochmals auf den Gedanken zurückzukommen; vielleicht entsteht daraus ein Nutzen für die weitere Vertiefung unserer Kenntnis vom Wesen der Materie.

Ich ging in der genannten Schrift von der Frage aus: Was wird aus der Energie der Sonnenstrahlen, wenn dieselben keine körperlichen Hindernisse auf ihrem Wege finden? In diesem Falle können wir weder mechanische noch chemische Äequivalente der strahlenden Energie nachweisen; wir setzen stillschweigend voraus, daß solche nicht vorhanden sind. Schon A. v. Humboldt hat über diese Frage verhandelt. Er und nach ihm hervorragende Astrophysiker waren der Meinung, das Licht durchdringe den Weltenraum nicht in unbeschränkte Fernen, vielmehr gebe es für jeden leuchtenden Körper, also auch für jede Sonne, eine Lichtsphäre, jenseits welcher die strahlende Energie nicht bloß für unsere Sinne wirkungslos, sondern auch als mechanisches Phänomen verschwunden sei. Soviel ich sehe, ist diese Anschauung nicht gut abzuweisen: Sollen die Ätherteilchen in Bewegung gesetzt werden, so muß Arbeit geliefert werden, mag dieselbe auch noch so gering sein. Ist das aber der Fall, so muß die Lichtsphäre im Sinne Humboldts eine beschränkte sein wie auch die Intensität jeglicher Strahlung, gleichgültig, ob es sich um Licht, Wärme, Elektrizität oder Gravitation handelt, rascher abnehmen muß, als es dem Verhältnis konzentrischer Kugeloberflächen oder den Quadraten der Radien entspricht.

Demnach bedarf daß Gesetz der Verteilung strahlender Energie im Raume, wie ich das in der genannten Schrift ausgeführt habe, einer Korrektur, und tatsächlich hat sich diese Annahme seither wenigstens in Bezug auf das Newtonsche Gravitationsgesetz bestätigt; ist es doch auf einem der jüngsten Astronomenkongresse anerkannt worden, daß sich die Bewegungen des für diese Frage kritischen sonnennächsten Planeten, des Merkur nur unter der Annahme einer rascheren Abnahme der Anziehung gegenüber dem Quadrate der Ent-

[1]) Ein naturphilosophisches Problem von Dr. W. Hentschel, Verlag von Th. Fritsch, Leipzig 1889.

Digitized by Google

fernung verstehen läßt. Daß die Präzisierung des Strahlungsgesetzes gerade hier gelungen ist, erklärt sich aus der Feinheit der astronomischen Messungen wie aus den räumlichen und zeitlichen Integrationen, die in den Bewegungen der Himmelskörper zum Ausdrucke gelangen.

Unter diesen Umständen ist aber die Frage nach der inneren Arbeit der strahlenden Energie unabweisbar, wollen wir nicht auf die Vorstellung von der Erhaltung der Energie angesichts des Strahlungsprozesses verzichten; und da die Gesamtheit dieser inneren Arbeit dem gesamten Energieaufwand aller Strahlungsprozesse während der ganzen Dauer des Bestehens der materiellen Welt entspricht, so handelt es sich um das Verbleiben unermeßlicher Energiequanten, um einen Begriff, der der Weltschöpfung parallel geht.

An dieser Vorstellung wird nichts wesentliches geändert, wenn wir annehmen, daß alle strahlende Energie lange vor dem Sinken ihrer Intensität auf 0 in körperlichen Medien zum Stehen gekommen ist. Auch die in einem abgeschlossenen Gasvolumen vorhandene Wärmeenergie muß auf Grund des oben Gesagten als eine zeitlich schwindende Größe gedacht werden, sollen wir nicht zu der Annahme absolut elastischer Massenteilchen gelangen, einer Annahme, die unser mechani- Vorstellen aus dem Sattel hebt.

Wenn die Physik behauptet, daß gerade das Wärmequantum im kosmischen Wechsel der Energieformen eine wachsende Größe ist, so wäre auf Grund obiger Anschauung die Möglichkeit vorhanden, daß das gestörte kosmische Gleichgewicht durch einen größeren Faktor „innerer" Wärmearbeit wieder hergestellt wird.

Es bedarf natürlich keiner Erwähnung, daß wir uns den Anteil molekularer Energie, welcher in der Zeiteinheit auf die fragliche innere Arbeit verwendet wird, als einen äußerst geringen vorzustellen haben (in dem Newtonschen Gravitationsgesetz stellt sich derselbe erst in der siebenten Dezimale ein); daß außerordentliche Zeiträume vorauszusetzen wären, innerhalb derer man die Temperaturabnahme eines Rauminhaltes vor Strahlung und Leitung geschützten Gases nachweisen könnte — wenn es überhaupt eine Methode gäbe, einen solchen Versuch durchzuführen. Aber das Einsetzen großer Zeitenfluchten in das Weltbild liegt in der Richtung unserer zunehmenden Einsichten. Schon die Erdgeschichte und mehr noch die durch G. H. Darwin so weitgeförderte Geschichte des Mondes führt zu Zeiträumen, die alle Voraussetzungen übertreffen und die Radiumforschung hat fast bei ihren ersten Schritten auf Zeitenfluchten hingewiesen, denen gegenüber die Geschichte der Erde zu einer kurzen Zeitspanne zusammensinkt, wenn sie nachgewiesen hat, daß es einer Jahrbillion er-

Digitized by Google

fordert, ehe von der Oberfläche = 1 qcm 1 g strahlender Substanz losgelöst wird.

Wir gelangen danach zu folgenden gesetzmäßigen Annahmen:

1. Alle dynamischen Prozesse sind mit Intensitätsverlusten verknüpft,
2. die Intensitäten sinken innerhalb endlicher Zeiten und Räume auf 0,
3. die Beschaffenheit der inneren Arbeit, welche von einem Strahlenbündel geleistet wird, ist je nach den Abständen vom Strahlenmittelpunkte eine verschiedene.

Der letzte Satz bedarf noch einer Erläuterung. Wir dürfen nach mannigfachen Analogien schließen, daß unter der Annahme des hypothetischen Intensitätsverlustes verschiedene Lichtarten verschieden weit in den Weltraum vordringen; der weiße Lichtstrahl wird zuerst das rote, dann das gelbe, endlich auch das blaue Licht aus seinem Spektrum verlieren, bis er nach dem Verlöschen auch der ultravioletten Strahlenbündel in größter Ferne zu Ende geht.[1]) Ein gleiches gilt für jedes andere komplexe Strahlenbündel. Es findet also nicht bloß eine quantitative Intensitätsabnahme statt, sondern auch eine Artveränderung der strahlenden Energie und damit auch der inneren Arbeit, wo immer ein Strahlenbündel in den Weltenraum vordringt.

Nach Feststellung dieser Gesetzmäßigkeiten kann ich zu meiner Ausgangsfrage zurückkehren: Was wird aus der Summe der strahlenden Energie, die im Verlaufe des Weltprozesses ausgestrahlt ist und noch immer ausstrahlt? Worin besteht die innere Arbeit der Strahlung?

Ich stelle der Frage die andere gegenüber: Woher sind die Energien der Materie, ihre Gravitation, ihre Undurchdringlichkeit, ihre Trägheit, woher die spezifischen Energien der elementaren Körper — ihre physikalische und chemische Aktivität einschließlich die neuentdeckte Radioaktivität?

Nun, wir haben auf der einen Seite ein großes Minus, auf der anderen ein Plus; dort geht etwas für den Sinnenschein verloren, hier taucht es als seinem Ursprunge nach Fremdes empor. Beide Male handelt es sich gewissermaßen um eine Hälfte des Weltinhaltes, beide Größen stehen in dem uns im kleinen so geläufigen Verhältnisse von Arbeit und Leistung, von Energie der Bewegung und der Lage. Ich ziehe aus dieser Sachlage den Schluß: das Materielle ist ein Äquivalent

[1]) Aus dem Umstande, daß das gedachte Farbenspiel an den räumlich verteilten Fixsternen nicht zur Geltung kommt, kann man, falls es nicht bloß durch Eigenfärbung derselben übertönt ist, den Schluß ziehen, daß die Entfernungen der Fixsterne gegenüber den hier in Frage kommenden Räumen noch immer sehr geringe Größen sind.

Digitized by Google

dynamischer Prozesse. Nachdem einmal Röntgenstrahlen und Radium bekannt sind, wird sich die Physik diesem Schlusse schwerlich lange widersetzen können.

Immerhin wird die Vorstellung vielleicht für manchen zu neu sein. Es sei deshalb gestattet, zur Erläuterung noch einen Vergleich aus meiner oben genannten Schrift S. 13 folg. abzudrucken:

„Ich will einmal voraussetzen, daß uns wegen einer besonderen geschichtlichen Entwicklung unseres Erkenntnisvermögens von dem pflanzlichen Reduktionsvorgang nur soviel bekannt wäre, daß die strahlende Sonnenenergie im Blattgrün der Pflanze einen Körper von bestimmter Dichte und Beschaffenheit abscheidet, welchem eine verhältnismäßige Unzerstörbarkeit innewohnt, und welcher in keiner Weise in seine ursprüngliche Form (die strahlende Energie) zurückverwandelt werden kann, was ja zuträfe, wenn uns auch der Verbrennungsprozeß zufällig unbekannt geblieben wäre. Wir befänden uns dann einem Sachverhalt gegenüber, der in unserem Vorgang sein genaues Abbild hätte. Auch hier ist es die strahlende Energie der Sonne, die als Schaffendes auftritt; der Unterschied gegen den pflanzlichen Vorgang besteht nur darin, daß die Umwandlung hier nicht auf den engen Raum einer pflanzlichen Zelle beschränkt ist, sondern im unermeßlichen Weltraume stattfindet. In ersterem Falle tritt uns während eines zeitlich beschränkten Vorganges an Stelle der verbrauchten Energie ein Körper von bestimmten Eigenschaften und bestimmtem Verhalten gegen andere Körper entgegen. Durch Fäulnis desselben, der gebildeten Holzfaser, gelingt es uns einen Teil der ursprünglichen Energie in Gestalt von Wärme wieder zu gewinnen; ebenso kann der an Stelle der strahlenden Energie getretene elementare Körper beim Zusammentreffen mit anderen Stoffen einen Teil seiner in ihm aufgespeicherten Energien frei machen. Ich wiederhole: Wären wir nicht auf Grund des Entwicklungsganges unseres Wissens mit einer speziellen Kenntnis des Verlaufes jenes pflanzlichen Reduktionsvorganges betraut, so würde derselbe uns in genau demselben Lichte erscheinen, wie die gedachte Überführung innerer Arbeit bewegter Massenteilchen in jene eigenartigen Energievorräte, die den elementaren Körpern ihre spezifischen stofflichen Eigenschaften erteilen. Bei allem Unterschiede findet sich in diesen beiden Erscheinungen eine so weitgehende Analogie, daß dieselbe unmöglich auf Zufälligkeiten zurückgeführt werden kann, und daß wir in beiden die Folgen wesensgleicher Vorgänge zu erblicken haben; der Unterschied besteht nur darin, daß wir in dem einen Falle mit dem besonderen Mechanismus der Energieanhäufung wohl betraut sind, während der andere Vorgang zu den in mechanischer Hinsicht noch gänzlich unaufgeklärten gehört.

Digitized by Google

Und ich füge dem noch einen anderen Vergleich hinzu: Eine Schwefelcalciumplatte ist einen Augenblick stark belichtet worden. Sie leuchtet nun, allmählich abblassend, stundenlang. Diese Erscheinung ist mangels Kenntnis ihrer inneren Bedeutung genau so rätselhaft wie der von uns vorausgesetzte Prozeß der Verstofflichung des Äthers. Die bestrahlte Platte ist nicht mehr Schwefelcalcium, sondern dieses plus ein gewisses Quantum strahlender Energie; gerade so ist Radium nach Ramsay = Helium plus ein Quantum strahlender Energie. Daß die Abstrahlung in dem einen Falle im Laufe von Stunden, das andere Mal in Billionen von Jahren erfolgt, ist unwesentlich; das gedanklich Wesentliche ist die Tatsache, daß sich die Materie mit einem unserem willkürlichen Eingriff entzogenen Quantum Energie beladen hat; wie das erfolgen konnte, ist beide Male gleich rätselhaft, weil wir nichts über den Mechanismus der inneratomistischen Vorgänge wissen.

Ich wiederhole: wir sind in der Lage, uns das folgende Bild von dem Ursprung der elementaren Stoffe zu machen: Sie sind die Äquivalente komplexer Energiequanten. Sie entsprechen der inneren Arbeit dynamischer Bewegungen. Der mit jeder solchen Bewegung verbundene Energieverlust verleiht den Massenteilchen größere Schwere sowie spezifische, chemische und physikalische Aktivität. Auch der Äther gewinnt im Laufe von Strahlungsprozessen neben größerer Dichte stoffliche Eigenschaften; er sondert sich in eine endlose Reihe stofflicher Wesenheiten, deren Dichte und Energieinhalt vom Strahlenmittelpunkte nach der Peripherie stetig abnimmt; haben wir uns doch darüber verständigt, daß der dynamische Zustand innerhalb desselben Strahlungsprozesses bei verschiedenen Abständen vom Mittelpunkte aus ein verschiedener ist, vorausgesetzt, daß die Verschiebung der Massenteilchen gegenüber dem durchstrahlten Raume nicht in Betracht kommt.

Auf Grund dieser Vorstellungen konnte ich vor 15 Jahren den Ausspruch tun:

„Die chemischen Elemente unseres Weltganzen sind aus dem Zusammenhange gerissene Teile eines dem unseren zeitlich vorangegangenen kosmischen Systems von unermeßlicher Zeitdauer und größtmöglicher Intensität allmählich zum Ausgleich gelangter Energiegegensätze."

Über die Art wie die Auslese unserer beschränkten Zahl von heute knapp 80 Elementen aus einer solchen endlosen Reihe erfolgen konnte, fehlte mir damals eine bestimmte Meinung. Nachdem wir aber erfahren haben, daß die chemischen Elemente vergängliche Dinge sind, daß sie in verschiedenem Maße der „Abstrahlung" unterliegen, d. h. daß sie sich in zeitlichen Prozessen wieder in strahlende Energie auflösen, ist es nicht schwer, diese Lücke auszufüllen. Unsere noch vorhan-

Digitized by Google

denen Elemente bilden die Knotenpunkte größter Festigkeit in den flutenden Bewegungen der Energien; denn offenbar stehen wir in einem weit vorgeschrittenen Stadium des „Abbaues" der Elemente. So wie uns die organischen Reste, die der Versteinerungskundige den Schichten der Erdrinde entnimmt, bildlich ausgedrückt — nur den fünften Akt der großen organischen Welttragödie kennen lehren, während die ersten vier keinerlei Zeichen hinterlassen haben, so erscheint auch der mechanische Weltprozeß erst in seinem letzten Abschnitte vor dem Auge des Menschen. Schon ist die endlose Vielheit der stofflichen Elemente wieder in Energien aufgelöst. Nur wenige, besonders feste „Lagen" haben sich erhalten. Vielleicht hat schon die kosmische Revolution am Ende jenes hypothetischen Strahlungsprozesses, der zur Verstofflichung des Äthers führte, die meisten Elemente zur Auflösung gebracht, die Atome so weit geladen, daß sie ihren stofflichen Charakter aufgaben und unter Bildung von „Elektronen" ein neues dynamisches Gleichgewicht fanden. Andere elementare Stoffe, die diesen aus dem „chemischen" Gegensatze entspringenden „Reaktionen" widerstanden, strahlten nach Art des Radiums durch Äonen, bis sich das noch immer sehr reiche System der Elemente unter allmählichem Abbau bis auf die Restzustände eingeschränkt hatte, die wir in unserem System der Elemente vor Augen haben. In den radioaktiven Stoffen finden wir Vorgänge, die wir als letzte Ausklänge vormals gewaltiger materieller Abbauprozesse ansehen müssen. Wenn dieser Prozeß auch für das Radium ausgeklungen sein wird, wird von demselben als stofflicher Rest das Helium übrig geblieben sein, dessen gefestigtes Gleichgewicht in seiner chemischen Indifferenz gegenüber seiner Mutter-Substanz zum Ausdrucke gelangt. Dem Anscheine nach sind es nur noch wenige Elemente mit hohem Atomgewicht aus der letzten Reihe des periodischen Systems die uns mit ihrer Strahlung den Weg weisen, der uns zur Ergründung des Rätsels der Materie führen wird; — aber nicht bloß des Rätsels der Materie. Auch unsere astrophysischen Vorstellungen bedürfen auf Grund der neuesten Forschungs-Ergebnisse der Revision. So müssen wir der Sonne wegen größerer Masse einen geringeren Strahlungsexponenten zuerkennen, als ihren Planeten. Sie ist also in dem materiellen Abstrahlungsprozeß auch hinter der Erde zurückgeblieben; ihre Radioaktivität übersteigt diejenige der Erde; und so wird es eine Aufgabe sein, festzustellen, in wiefern nicht ein mehr oder weniger großer Teil der Sonnen-Energie, die zu uns gelangt, der Abstrahlung radioaktiver Materie entspricht. Sollte damit nicht die Frage nach dem Ursprunge der Sonnen-Energie auf eine ganz neue Basis verschoben sein? —

Digitized by Google

Über Bromderivate von Chinaalkaloïden und über die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindungen;[1])

von

A. Christensen.

(Schluss.)

Cinchonidindibromid, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$.

Dieses Alkaloïd habe ich auf die gleiche Weise dargestellt, wie Cinchonindibromid (siehe S. 428, Bd. 68).

Die Verbindung ist auch durch Bildung des Nitrates erhältlich, ein Verfahren, welches jedoch weniger bequem ist, wozu noch kommt, daß das Nitrat mehr oder weniger mit dem schwer löslichen Bromhydrat vermischt ist.

Kocht man Cinchonidindibromidbromhydratperbromid[2]) mit Wasser, so geht Brom weg, bei gleichzeitiger Bildung von etwas Bromwasserstoff. Hierbei löst sich das Perbromid zum größten Teile auf, und bei fortgesetztem Kochen wird die Lösung rot mit schön grüner Fluorescenz, und scheidet jetzt bei Abkühlung — ganz wie das entsprechende Cinchoninperbromid — einen orangeroten Körper aus, welcher in Wasser mit gelber Farbe schwer löslich ist und im zurückgeworfenen Licht eine prächtige grüne Fluorescenz zeigt usw. (wie S. 430, Bd. 68). Das Bromhydrat gibt die gleiche Reaktion bei Zusatz einer passenden Menge Brom und bei nachfolgendem Kochen.

Dibromcinchonidin (Skalweit).

Diese Base, welcher nach Skalweit die Formel $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ ($C_{20}H_{22}Br_2N_2O$) zukommt[3]), hat er dadurch

[1]) Aus dem Dänischen ins Deutsche übertragen von E. A. Lennholm, mag. art.

[2]) Dies. Journ. [2] 63, 334 (1901).

[3]) Ann. Chem. 172, 102 (1874).

Digitized by Google

dargestellt, daß er zu Cinchonidin in Schwefelkohlenstoff Brom setzte. Es scheidet sich hierbei ein gelber kristallinischer Körper aus, indem 4 Atome Brom pro Molekül Cinchonidin verbraucht werden. Durch Auflösen dieses gelben kristallinischen Körpers in Weingeist und durch allmähliches Wegkochen des letzteren, unter sukzessiver Zugabe von Wasser, bildet sich ein Bromhydrat von der Formel $C_{20}H_{22}Br_2N_2O\,2HBr$.

Wie ich in meiner früheren Abhandlung über Perbromide gezeigt habe[1]), besteht der gelbe Niederschlag aus einem Perbromid, welches die Formel $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.Br_2$ hat; die zugesetzten 4 Bromatome sind sämtlich in der Verbindung enthalten, und diese muß folglich ein Additionsprodukt sein; wenn nach der weiteren Behandlung dieses Körpers das genannte Bromhydrat entsteht, so muß der Bromwasserstoff durch Einwirkung von (freierem) Brom auf den Weingeist gebildet werden, und das Alkaloïd muß fortwährend die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ haben.

Diesen Schluß habe ich bestätigt gefunden, indem ich Skalweits Arbeit wiederholte. Ich ging dabei von 10 g Cinchonidin aus und setzte Brom im Verhältnis von 4 At. zu 1 Mol. Alkaloïd hinzu. Das zugesetzte Brom war in Schwefelkohlenstoff gelöst. Der gewonnene gelbe Niederschlag wog 21,3 g. Die berechnete Ausbeute beträgt 20,9 g.[2])

Mittels Behandlung mit Weingeist löste sich dieses Perbromid leicht zu einer hellgelben Flüssigkeit auf. Nachdem diese zum Kochen gebracht war, setzte ich nach und nach unter fortwährendem Kochen Wasser in kleinen Portionen zu. Die Flüssigkeit färbte sich dabei nach und nach rot und wurde, während sie anfangs alkalisch war, stark sauer. Die rote Farbe rührte augenscheinlich von dem unter Cinchonidindibromid (S. 193) erwähnten grün fluoreszierenden Stoffe her; denn die Lösung zeigte die gleiche Fluorescenz und schied bei Abkühlung den orangeroten Niederschlag, welcher die S. 430, Bd. 68, genannten Eigenschaften hatte, sogar in besonders reichlichem Maße aus. Nachdem derselbe abfiltriert war, ließ ich die Lösung mehrere Tage lang stehen, und es kristallisierte dann

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 389 u. ff. (1901).

[2]) Vielleicht hat derselbe ein wenig Feuchtigkeit enthalten.

Digitized by Google

nach und nach ein Bromhydrat aus, welches, selbst noch nach Umkristallisation, von dem roten Stoffe etwas gefärbt war. Der Bromwasserstoffgehalt entsprach jedoch der Formel für das Cinchonidindibromidbromhydrat: $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot 2H_2O$.[1])

Mit 1,1258 g, welche bei 110° 0,077 g Wasser = 5,9 % abgaben, wurden bei Titrierung nach Volhards Methode 34,8 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ = 0,28188 g HBr = 25,0 % verbraucht.

Berechnet: 5,52 % Wasser und 24,84 % HBr.

Daß nun wirklich dieses Bromhydrat, welches ich in dieser Zeitschrift Bd. 63, S. 342 beschrieben habe, vorlag, ging daraus hervor, daß dasselbe bei Auflösung in starker Essigsäure nach Zusatz von 2 At. Brom pro Molekül das unter dem Mikroskop leicht erkennbare Perbromid $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot Br_2$, in großen, gelben, quadratischen Platten lieferte. Das Alkaloïd wurde aus der Bromhydratlösung mit Ammoniakwasser ausgefällt, und zeigte dann nach Umkristallisation aus Alkohol ganz das gleiche Aussehen wie Cinchonidindibromid (rhombische Platten, oft mit abgeschnittenen Ecken).

Endlich konstatierte ich die Übereinstimmung mit genanntem Alkaloïd durch ca. 20stündiges Kochen mit weingeistigem Kali. Überschüssiges Kali wurde mittels Kohlensäure weggeschafft und das Alkaloïd mit Wasser gefällt, indem der größte Teil des Weingeistes weggekocht wurde. Es wurde dann auf die S. 205 angegebene Weise gereinigt und kristallisierte dann aus Weingeist in kleinen halbkugelförmigen Kristallgruppen aus, ähnlich wie Dehydrocinchonidin. Diese zeigten (in Roths Apparat) den Schmelzp. 192°.

Bei Auflösung in warmem Eisessig und der berechneten Menge 45 prozent. Bromwasserstoffsäure (2 Mol.) lieferte es beim

[1]) Ich habe zwei weitere Portionen dargestellt und im wesentlichen das gleiche Resultat bekommen. In dem einen Falle zeigte der gelbe Niederschlag ein etwas ungleichmäßiges Aussehen, da ich das Brom schlechthin zugesetzt hatte, ohne — wie bei dem oben beschriebenen Versuche — es zuvor in Schwefelkohlenstoff aufzulösen. In dem zweiten Falle nahm ich ca. 5 Atome Brom (anstatt wie hier 4). Hier bildete sich der rote, fluoreszierende Körper nicht (vgl. S. 430, Bd. 68), wo derselbe durch überschüssiges Brom sogleich umgewandelt wird. Im Übrigen bildete sich aber auch hier dasselbe Bromhydrat.

Digitized by Google

Zusatz von Brom (4 Atome) das nämliche, unter dem Mikroskop leicht erkennbare, schön kristallinische Perbromid wie Dehydrocinchonidin (nämlich Dibromcinchonidinbromhydratperbromid). (Siehe S. 207).

Bei Behandlung dieses Perbromids mit schwefligsäurehaltigem Wasser und Fällung des Alkaloïds durch Ammoniak erhielt ich es aus Alkohol und Chloroform in kristallinischem Zustande, wie auf S. 209 angegeben. Es sah dann dem Dibromcinchonidin, $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$, ähnlich: weiße Rosetten, unter dem Mikroskop dünne prismatische Nadeln; Schmelzp. 186°.

Es dürfte demnach keinem Zweifel unterliegen, daß das von Skalweit dargestellte vermeintliche Dibromsubstitut mit meinem Cinchonidindibromid, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$, identisch ist.

Dioxycinchonidin (Skalweit).

Aus dem oben Gesagten erhellt, daß Skalweits Angabe[1]), daß beim Kochen seines Dibromcinchonidins, d. h. Cinchonidindibromid, mit weingeistigem Kali Dioxycinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O_3$ ($C_{19}H_{22}N_2O_3$), sich bilde, nicht richtig sein kann. Seine Analysen stimmen allerdings mit dieser Formel überein. Aber von dem normalen Sulfat nahm er nur so viel in Arbeit, daß er 0,067 g $BaSO_4$ zu wägen hatte. Sein Platindoppelsalz hat er nur durch Auswaschen, nicht durch Umkristallisieren gereinigt. Es scheint doch hierdurch Irrtümern die Thür geöffnet zu sein; ein solcher muß jedenfalls nach dem oben Auseinandergesetzten vorliegen. Bei dem ausgeführten Prozeß muß Dehydrocinchonidin sich gebildet haben, und Dioxycinchonidin ist somit noch nicht dargestellt.

Bibromcinchonidin (Galimard).

Zu Anfang des Jahres 1901 hat J. Galimard[2]) zwei Verbindungen: α- und β-Bibromcinchonidin, beschrieben. Er stellt erstere dadurch dar, daß er nach und nach Brom-Bromwasserstoff zu einer warmen Lösung von Cinchonidinsulfat in einer großen Menge Bromwasserstoff setzt, bis der gelbe Niederschlag (Perbromid), welcher bei jeder zugesetzten

[1]) Ann. Chem. 172, 104 (1874).
[2]) Bull. Soc. chim. 25, 84 (1901).

Digitized by Google

Portion sich ausscheidet, durch Umschütteln nicht mehr in Lösung geht. Nach Abkühlung kristallisiert eine gelbe Substanz aus, welche das Bromhydrat von „Bibromcinchonidin α" oder, wie er es auch nennt, „Monobromcinchonidinbrom", ist; aus dem Filtrat erhält er dann das Alkaloïd selbst durch Fällung mit Ammoniak oder kohlensaurem Natron.

Die Hälfte des in dieser Verbindung enthaltenen Broms läßt sich leicht entfernen, ist z. B. in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat fällbar. Das Brom läßt sich auch durch Kochen mit Wasser, Alkalien oder Weingeist beseitigen. Hieraus zieht Galimard nun den Schluß, daß die Verbindung in ähnlicher Weise wie Benedicts Tribromphenolbrom[1]) aufzufassen sei, indem das Bromatom, welches sich mit Silbernitrat und den anderen genannten Stoffen umsetzt, demjenigen entspreche, welches in der genannten Verbindung den Hydroxylwasserstoff ersetzt hat. Wenn nun dem Cinchonidin die Formel $C_{19}H_{21}N_2OH$ zukommt, so muß nach Galimard das bromierte Produkt die Zusammensetzung $C_{19}H_{20}BrN_2OBr$ haben.

Bei Behandlung mit starken Säuren, wie Salpetersäure, oder beim Liegenlassen, oder, wie es scheint, zum Teil auch durch Kochen mit Weingeist wird nach Galimard die α-Verbindung in das isomere β-Bibromcinchonidin, $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$, umgewandelt, in welchem beide Bromatome intraradikale Wasserstoffatome substituieren, indem diese Verbindung mit Silbernitrat und Salpetersäure keinen Niederschlag hervorbringt, noch an kochendes Wasser oder kochenden Weingeist Bromwasserstoff abgibt.

Ich habe die Darstellung von Galimards Verbindungen nach der in seiner Abhandlung gegebenen sehr genauen Vorschrift wiederholt. Es ist dann ganz richtig, daß das Cinchonidin zwei Bromatome, wie er sie gerade gebraucht hat, aufnimmt. Sobald diese zugesetzt sind, nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an und der ausgeschiedene gelbe Niederschlag (Perbromid) löst sich nicht mehr auf. Aber schon hieraus geht doch unzweifelhaft hervor, daß die gebildete Bibromverbindung ein Additionsprodukt sein muß, und nicht, wie

[1]) Ann. Chem. 199, 128.

Digitized by Google

Galimard meint, ein Substitutionsprodukt; denn in letzterem Falle müßten ja 4 Bromatome gebraucht sein. Es ist unbegreiflich, daß dies seiner Aufmerksamkeit entgangen ist!

Galimard gibt an, daß nach Abkühlung ein gelber Kristallkuchen (un magma cristallin jaune) sich gebildet habe. Dieses ist richtig, insoweit derselbe zu unterst gelb war (von ein wenig darin enthaltenem Perbromid); aber oben bestand er aus einem reinen, fast weißen Bromhydrat. Dieses Bromhydrat war einfach das von mir beschriebene Cinchonidindibromidbromhydrat, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.2H_2O$[1]), wie dies aus dem Folgenden hervorgehen wird:

Selbst eine in der Kälte bereitete Lösung lieferte mit Ammoniumnitrat einen reichlichen Niederschlag des Nitrates, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HNO_3.H_2O$. Bei Auflösung in 90prozent. Essigsäure lieferte das Bromhydrat auf Zusatz von Brom die leicht erkennbaren großen, gelben, quadratischen Blätter von Cinchonidindibromidbromhydratperbromid,

$$C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_2.$$

Das Filtrat des gelben, im wesentlichen aus Bromhydrat bestehenden Niederschlages (siehe oben) verdünnte ich mit Wasser und fällte mit Ammoniak. Eine Auflösung des Niederschlages in kaltem Bromwasserstoff verhielt sich dem Ammoniumnitrat und dem Brom gegenüber wie das auskristallisierte Bromhydrat selbst. Er besteht dann jedenfalls zum größten Teil aus demselben Cinchonidindibromid. Übrigens war dieser Niederschlag sehr geringfügig: aus 25 g Cinchonidinsulfat erhielt ich nur 3,07 g.

Wenn nun Herr Galimard das Cinchonidindibromid, was sein Monobromcinchonidinbrom also in Wirklichkeit ist, als dem Tribromphenolbrom entsprechend auffassen will, so ist diese Vergleichung eine nicht sehr treffende; denn diese Verbindung setzt sich, wie bekannt, mit Jodwasserstoff nach folgender Formel um[2]): $(C_6H_2Br_3)OBr + 2HJ = C_6H_2Br_3OH. + HBr + J_2$.

Da nun aber das hier in Rede stehende Alkaloïd selbst-

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 342 (1901).

[2]) Was ist im Grunde diese Verbindung anders als ein Anhydrid der Unterbromigen Säure: $BrOK + 2HJ = HBr + KOH + J_2$. $BrO(C_6H_2Br_3) + 2HJ = HBr + (C_6H_2Br_3)OH + J_2$.

Digitized by Google

verständlich nicht Jod aus Jodwasserstoff freimacht, abgesehen davon, daß die in dem ausgeschiedenen Kristallkuchen enthaltene geringe Menge Perbromid ganz wenig davon liefert, — so dürfte diese Theorie wohl nicht stichhaltig sein.

Allerdings giebt die Verbindung das eine Bromatom leichter ab als das zweite; allein dies läßt sich in ganz anderer Weise erklären, nämlich dadurch, daß zuerst 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten wird unter Bildung von Monobromcinchonidin, welches derartigen Einwirkungen gegenüber weit beständiger ist. Galimard nimmt an, daß sein Bibromcinchonidin (α und β) durch Substitution gebildet sei, weil der Bromwasserstoff sich so schwer (vollständig) abspalten läßt. Daß dieses schwer von statten geht, ist allerdings wahr; denn bei der zweiten Hälfte des Prozesses hat er es ja gerade mit einem Substitutionsprodukt (Vinylbromid entsprechend) zu tun.

Ich werde mich jedoch, da meine Untersuchungen über diese Fragen noch nicht zum Abschluß gebracht sind, hier nicht auf eine nähere Kritik der Arbeit Galimards einlassen, indem ich hoffe, bald meine Resultate in einer neuen Abhandlung vorlegen zu können.

Monobromcinchonidin, ($C_{19}H_{21}Br.N_2O$).

Diese Verbindung kann, ebenso wie das Monobromcinchonin, nicht durch das Stehenlassen des Dibromides in der Kälte mit weingeistigem Kali gebildet werden. Sowohl das Dibromid, als auch das Monobromid sind zu schwer löslich, sogar noch schwerer löslich als die entsprechenden Cinchoninverbindungen.

Ich nahm zu einem Teil Cinchonidindibromid 20 Teile (96 prozent.) Weingeist und $^1/_2$ Teil Kalihydrat. Das fein zerriebene Alkaloïd wurde zuerst am Rückflußkühler 10 bis 15 Minuten lang mit dem Weingeist gekocht, so daß letzterer soweit als möglich gesättigt war. Der größte Teil war indes noch immer ungelöst geblieben, und die Flüssigkeit hatte ein milchiges Aussehen. Als nun das Kalihydrat, in seinem zehnfachen Gewicht kochendem Weingeist von gleicher Stärke gelöst, hinzugesetzt wurde, klärte sich das Ganze sogleich, indem gleichzeitig ein schwerer kristallinischer Niederschlag von

Digitized by Google

Bromkalium sich ausschied, und nach ein paar Minuten fortgesetztem Kochen wurde durch den Warmwassertrichter filtriert.

Eine kleine Portion der Flüssigkeit kann dadurch auf nicht umgewandeltes Dibromid geprüft werden, wenn die zuerst ausgeschiedenen Kristalle unter dem Mikroskop betrachtet werden: die Cinchonidindibromidkristalle geben sich dann leicht zu erkennen, indem dieselben weit größer sind, als jene der Monobromverbindung. Oder man kann einige Tropfen Salpetersäure zu den Kristallen setzen; in dieser Säure sollen sie sich leicht auflösen lassen.

In dem Filtrate kristallisierte bald eine bedeutende Menge des Monobromcinchonidins aus. Dieses gab die erwähnten Proben und war demnach frei von Cinchonidindibromid. Nachdem die darüber stehende Flüssigkeit am folgenden Tage abgetrennt war, wurde dieselbe durch Kohlensäure gefällt. Die Lösung war nur schwach gelb. Nach Abfiltrieren des kohlensauren Kalis in der Wärme und Abdestillieren des größten Teiles des Weingeistes wurde Wasser beigefügt, wodurch das Ganze zu einer kristallinischen Masse erstarrte. Auf dem Filter gesammelt und dann ausgewaschen und getrocknet, wurde das ausgeschiedene Alkaloïd mit dem zuerst auskristallisierten gemischt und die Mischung zu wiederholten Malen aus Weingeist umkristallisiert. Das im Filtrate Enthaltene kann passend auf Dehydrocinchonidin aufgearbeitet werden.

Mit Vorteil läßt sich auch Amylalkohol zur Darstellung anwenden, da das Alkaloïd hierin ziemlich leicht löslich ist.

Ich goß das 10fache Gewicht Amylalkohol — welcher nicht mehr als 100° warm sein darf, da bei höherer Temperatur das Alkaloïd umgewandelt werden kann — auf das fein gepulverte Dibromid und setzte (nach kurzem Stehenlassen und Umschütteln) $^1/_2$ Teil Kalihydrat in 8 mal so viel Amylalkohol von 100° hinzu. Auch hier klärten sich die gemengten Flüssigkeiten unter Ausscheidung von Bromkalium. Daß das Ausgeschiedene nur aus diesem Salz allein bestand, zeigte sich dadurch, daß eine Probe davon in Wasser vollständig löslich war. Die gesamte Alkaloïdmenge ist also in Lösung gegangen.

Digitized by Google

Um ein weiteres Fortschreiten des Prozesses zu verhüten, muß die Amylalkohollösung samt dem ausgeschiedenen Bromkalium sogleich mit warmem Wasser geschüttelt werden. Nachdem überschüssiges Kali (und Bromkalium) auf diese Weise im Scheidetrichter abgetrennt ist, wird die Amylalkohollösung 1—2 mal mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und die abgetrennte Salzlösung der Alkaloïde durch Ammoniak gefällt. Das Alkaloïd wurde durch Umkristallisation aus Weingeist gereinigt.

Bei Herstellung einer Portion von 10 g Cinchonidindibromid wurde das Filtrat des Ammoniakniederschlages mit der von dem Amylalkohol getrennten wäßrigen Flüssigkeit gesammelt. In dieser Lösung mußte dann die gesamte abgespaltene Bromwasserstoffmenge enthalten sein.

Die Lösung wurde auf einen Liter aufgefüllt, 100 ccm wurden mit Salpetersäure angesäuert und mit 30 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ versetzt. Nach Abfiltrierung wurde mit $^1/_{10}$-norm. KSCN-Lösung titriert; verbraucht 8,6 ccm. Die abgespaltene Bromwasserstoffmenge entspricht also 21,4 ccm $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat, für die ganze Menge 214 ccm. Nach der Berechnung sollten für 10 g Cinchonidindibromid 220 ccm verbraucht werden, wenn 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten war. Dieses stimmt so gut, wie man es nur erwarten kann, wenn man sich erinnert, daß das Dibromid bei dem Darstellungsprozeß immer leicht ein wenig HBr verloren haben wird.

Der Vorgang hat sich also folgendermaßen abgespielt:

$$C_{19}H_{22}Br_2N_2O + KOH = C_{19}H_{21}BrN_2O + KBr + H_2O.$$

Das Monobromcinchonidin ist in Wasser unlöslich, in kaltem Weingeist schwer löslich. In Äther ist es fast unlöslich. Es bildet ein weißes, ziemlich leichtes Pulver, bestehend aus Kristallen, welche so klein sind, daß sie unter dem Mikroskop erst bei starker Vergrößerung deutlich als Nadeln, sternförmig geordnet, erscheinen.

Die Kristalle waren wasserfrei. Bei 110° verloren 0,9815 g lufttrockener Substanz nur 1,5 mg, und bei weiterem Erhitzen blieb das Gewicht konstant.

Der Bromgehalt wurde nach Carius' Methode bestimmt:

Es wurden 0,1972 g in Arbeit genommen. Es wurde hierin Bromsilber entsprechend 0,0429 g Brom = 21,7 % gefunden. Berechnet 21,4 %.

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt ließ sich nicht genau bestimmen, da die Substanz vor dem Schmelzen braun wurde. Er war ungefähr 218°.

Das Alkaloïd war linksdrehend:

Das Drehungsvermögen wurde in einer Lösung von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Weingeist bestimmt. p war 1,9892, $l = 2$ (Dezimeter), t ungefähr 17°, $(\alpha)_D \div 4{,}39°$.

Die spezifische Drehung ist demnach $\div$ 110,3°.

Monobromcinchonidinoxalat, $(C_{19}H_{21}BrN_2O)_2C_2O_4H_2 \cdot 2Aq.)$.

Bei Ausfällung einer warmen neutralen Lösung von Monobromcinchonidin in verdünnter Säure durch oxalsaures Ammoniak kristallisierte dieser Körper in Form schöner buschiger oder verzweigter farbloser Nadeln aus.

Besser ließ er sich durch Auflösung des Alkaloïds und der berechneten Menge Oxalsäure in warmem Weingeist (in welchem das Salz äußerst leicht löslich ist) darstellen. Diese Lösung wurde dann in eine größere Menge heißes Wasser gegossen. Bei Abkühlung schied sich das Salz fast vollständig aus. Es wurde durch nochmalige Auflösung in Weingeist und Ausfällung mit Wasser umkristallisiert.

I. Bei 110° gaben 1,0054 g 0,0352 g Wasser = 3,5 % ab.

Das getrocknete Salz ließ sich bei Erwärmung in mit wenigen Tropfen Essigsäure versetztem Wasser auflösen. Die warme Lösung wurde durch Chlorcalcium gefällt, und in dem Calciumoxalat wurde die Oxalsäure nach Auflösung in verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat bestimmt:

Verbraucht 23,0 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ = 0,1035 g $C_2O_4H_2$ = 10,28 %.

II. 0,901 g verloren bei 110° 0,0276 g = 3,01 %.

Das Salz schien etwas verwittert und enthält wahrscheinlich 2 Mol Wasser.

Die Oxalsäure wurde auf die gleiche Weise wie bei „I" bestimmt; durch einen Unfall ging jedoch ein wenig verloren. Verbraucht 20,8 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ = 0,09185 g $C_2O_4H_2$ = 10,14 %.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Wasser	4,1	3,5	3,01 %
Oxalsäure ($C_2O_4H_2$)	10,32	10,28	(10,14)„ .

Das Oxalat war in kaltem Wasser sehr schwer löslich; beim Kochen dieser Auflösung schied sich der größte Teil

Digitized by Google

des Salzes aus, und es blieb nur so viel zurück, daß Chlorcalcium gerade eine Opalisierung hervorbrachte. Dieses erklärt, warum es nicht möglich ist, durch Umkristallisation aus einer wäßrigen Lösung das Dehydrocinchonidinoxalat von Monobromcinchonidin zu reinigen, wogegen dieses sich aus einer weingeistigen Lösung leicht tun läßt, in welcher letzteres Oxalat so leicht löslich ist (siehe S. 205).

Monobromcinchonidinbromhydrat, ($C_{19}H_{21}Br.N_2O.2HBr.2Aq.$).

Wenn das Alkaloïd in 2 Mol. Bromwasserstoff gelöst wurde, kristallisierte nichts aus, auch nicht einmal nach Eindampfen der Lösung zur Sirupsdicke; erst nach längerem Stehenlassen begann eine Bildung von weißen, ziemlich harten Rosetten, bestehend aus Blättern.

1,0258 g von diesen verloren bei 110° 0,0685 g = 6,19 % Wasser.

Die zurückgebliebenen 0,9623 g wasserfreier Substanz wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt und in dem Filtrat der Bromwasserstoff bestimmt. Das gebildete Bromsilber entsprach 0,2913 g HBr = 30,27 %.

	Berechnet:	Gefunden:
Wasser	6,30	6,19 %
Bromwasserstoff	30,28 (in wasserfreiem Salz)	30,27 „ .

Ein kristallinisches Monobromhydrat gelang es mir nicht darzustellen. Bei Auflösung des Alkaloïds in 1 Mol. HBr schied sich ein öliger Niederschlag aus, welcher selbst nach langem Stehenlassen nicht kristallinisch wurde.

Es ließ sich denken, daß dieses Alkaloïd, ebenso wie das Alkaloïd selbst, imstande wäre, 2 Bromatome aufnehmen und ein Tribromcinchonidin, $C_{19}H_{21}Br_3N_2O$, bilden zu können.

Als ich das Monobromcinchonidin in Eisessig und Bromwasserstoff auflöste und Brom zusetzte, bildete sich ein gelbes Perbromid, welches dem bloßen Auge als kristallinisch erscheinen konnte, unter dem Mikroskop untersucht aber sich als aus kleinen gelben Körnern, erstarrten Tröpfchen ähnlich, bestehend erwies. Dies Perbromid wurde zuerst mit Eisessig, dann mit Äther ausgewaschen.

Digitized by Google

0,5179 g wurden in verdünntem jodkaliumhaltigem Weingeist gelöst. Zur Titrierung des freigewordenen Jods verbraucht: 10,24 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 0,0819 g Br = 15,81 %.

1,059 g wurden mit verdünntem Schwefligsäurewasser behandelt. Das Alkaloïd wurde mit kohlensaurem Natron gefällt, und „freieres Brom + Bromwasserstoff" wurde im Filtrat nach Volhards Methode bestimmt:

Verbraucht 41,9 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ = 0,3352 g Br = 31,65 %.

Hiernach enthält der Stoff 15,81 % freieres Brom und 15,84 % Bromwasserstoff, was allerdings darauf hinzudeuten scheint, daß eine chemische Verbindung vorliegt. Allein die Zahlen stimmen nicht mit der gedachten Formel: $C_{19}H_{21}Br_3N_2O \cdot 2HBrBr_2$. Nach dieser müßte der Körper 18,69 % freieres Brom und ebenso viel Brom (als Bromwasserstoff) enthalten.

Ich stellte dann eine neue Portion dar:

Zu 0,6244 g verbraucht 11,54 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,09232 g freierem Brom = 14,83 %.

1,0618 g wurden bei der Bestimmung von „freierem Brom + Bromwasserstoff" verwendet. Verbraucht 40,7 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ = 0,3257 g Brom = 30,68 % (Berechnet als Br).

Zur Bestimmung der gesamten Brommenge nach Carius' Methode nahm ich 0,2464 g. Hieraus erhielt ich Bromsilber entsprechend 0,1548 g Brom = 62,8 % Brom.

Hiernach enthält der Körper:

Freieres Brom	14,83 %
Br als Bromwasserstoff	15,85 „
Br im Alkaloïd	32,12 „.

Allerdings stimmen diese Zahlen nicht zu denjenigen, welche man erwartet hatte, und hieraus läßt sich wohl der Schluß ziehen, daß kein reiner Stoff vorliegt. Eine Aufklärung gibt jedoch die Analyse. Ziehen wir nämlich die 30,68 % Brom von 100 ab, so muß der Rest, 69,32, das bromhaltige Alkaloïd vertreten. Die 69,32 enthalten 32,12 Teile Brom = 46,3 %. Da nun das Alkaloïd $C_{19}H_{21}Br_3N_2O$ 45 % Brom enthalten muß, scheint das Resultat entschieden daraufhin zu deuten, daß hier wirklich dieser Stoff gebildet ist. Ich hoffe diese Frage bald einer näheren Untersuchung unterwerfen zu können, welche von um so größerem Interesse sein wird, als das Monochromcinchonin ein ganz ähnliches Perbromid bildet und Monobromchinin auch eine amorphe Verbindung bildet, welche eine ähnliche Zusammensetzung zu haben scheint.

Digitized by Google

Dehydrocinchonidin, ($C_{19}H_{20}N_2O$).

Cinchonidindibromid wurde mit der 8—10fachen Menge Alkohol und $^3/_4$ bis 1 Teil Kalihydrat 20 Stunden lang gekocht.

Die Lösung wurde mit Kohlensäure warm gefällt, Kaliumkarbonat und Bromkalium abfiltriert und gut abgesaugt. Dann wurde das Filtrat, welches immer mehr oder weniger gefärbt ist, mit Knochenkohle erwärmt, aufs neue filtriert und der Weingeist weggekocht, nachdem kurz vorher etwas Wasser zugesetzt war. Das Alkaloïd, welches in der Regel sogleich umkristallisiert als eine ölichte Flüssigkeit auftrat, war am folgenden Tage zu einem Kristallkuchen erstarrt. Es wurde nun ein paar Male mit Wasser ausgekocht, dann getrocknet und nochmals auf ebendieselbe Weise mit weingeistigem Kali u. s. w. behandelt.

Nach dieser wiederholten Behandlung war es noch nicht ganz bromfrei geworden; eine weiter fortgesetzte Behandlung mit weingeistigem Kali erwies sich aber als vergeblich; es ließ sich nicht mehr Brom abspalten.

Das Alkaloïd ließ sich indes durch Bildung des normalen Oxalates reinigen, wenn letzteres zu wiederholten Malen nicht aus Wasser, sondern aus Weingeist umkristallisiert wurde. Es wurde also in der möglichst kleinen Menge kochenden Weingeistes aufgelöst, welche ein Äquivalent Oxalsäure pro Molekül Alkaloïd enthielt (also 63 : 292). Nach Abkühlung kristallisierte das Oxalat aus und wurde, wie oben beschrieben, durch wiederholte Umkristallisation gereinigt.

Das Alkaloïd selbst wurde dadurch dargestellt, daß das Oxalat in heißem Wasser gelöst und durch Ammoniak gefällt wurde; auch dadurch, daß das Oxalat mit wenig überschüssigem Chlorcalcium umgesetzt und danach in der Kälte durch Ammoniak gefällt wurde. Hierdurch erhält man das Dehydrocinchonidin als einen flockigen, amorphen Niederschlag, welcher bald nachher in ein dichtes kristallinisches Pulver — unter dem Mikroskop halbkugelförmige, strahlige Kristallgruppen — übergeht. Nach Umkristallisation aus Weingeist, in welchem es leicht löslich war, trat es mit demselben Aussehen hervor.

Digitized by Google

Das Alkaloïd war in Chloroform leicht löslich, in Äther schwer löslich.

Es schmolz (in Roths Apparat) bei 194° zu einer farblosen Flüssigkeit, ohne sich zu zersetzen. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen in einem passenden Sublimationsapparat stieß es weiße Dämpfe aus, welche sich zu einem weißen Beschlag verdichteten. Dieser erwies sich unter dem Mikroskop als aus kleinen halbkugelförmigen Kristallgruppen bestehend, wie das Alkaloïd selbst. Bei stärkerem Erhitzen wurde das Dehydrocinchonidin unter Geruch von Pyridinbasen destruiert.

Da das Alkaloïd aus Cinchonidindibromid unter Bildung von 2 Mol. Bromwasserstoff dargestellt ist, wird seine Zusammensetzung gegeben sein, wenn die Molekülzahl bestimmt wird. Dieses habe ich dadurch getan, daß ich in dem Oxalat die Oxalsäure durch Gewichtitrierung bestimmte. Hierdurch wurde die Molekülzahl (siehe unten) = 295,0 gefunden, während die für die Formel $C_{19}H_{20}N_2O$ berechnete Zahl 292 ist.

Dehydrocinchonidinoxalat, $((C_{19}H_{20}N_2O.)_2C_2O_4H_2.H_2O)$.

Wurde auf die oben beschriebene Weise dargestellt.

Beim Erhitzen auf 120° verloren 1,0523 g lufttrockener Substanz 0,0278 g = 2,64 %. Berechnet für die angegebene Formel: 2,60 %.

In dem wasserfreien Salze = 1,0245 g wurde die Oxalsäure bestimmt. Nach Auflösung in kochendem Wasser wurde mit Chlorcalcium gefällt. Der ausgewaschene oxalsaure Kalk wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit 26,23 g $KMnO_4$-Lösung titriert, deren Stärke wasserfreiem Natriumoxalat gegenüber festgestellt war. Zu 0,1514 g von diesem Stoff wurden 25,87 g Kaliumpermanganatlösung verbraucht. Also entsprachen die verbrauchten 26,23 g 0,1855 g $C_2O_4H_2$ = 18,23 %.

Berechnet für das wasserfreie Salz 18,35 %.

Das Dehydrocinchonidinoxalat bildet klare farblose Kristalle, welche unter dem Mikroskop als sechsseitige kurze Säulen erscheinen. Es schmolz bei wenig über 190°, begann aber kurz zuvor sich zu bräunen, und es wurde beim Schmelzen zersetzt. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem Wasser leichter löslich, in Weingeist leicht, in Äther schwer löslich.

Digitized by Google

Dehydrocinchonidinmonochlorhydrat, ($C_{19}H_{20}N_2O.HCl.2H_2O$).

Dieses Salz stellte ich dadurch dar, daß ich Dehydrocinchonidinoxalat in kochendem Wasser auflöste und die Lösung durch einen möglichst kleinen Überschuß von Chlorcalcium fällte. Das Filtrat wurde stark konzentriert und schied jetzt bei Abkühlung schöne, farblose Kristalle aus, welche unter dem Mikroskop als quadratische, zugespitzte Tafeln erschienen und Pyramidenflächen zeigten.

0,8556 g lufttrockener Substanz gaben bei 110°—115° 0,0858 g Wasser = 10,02 % ab.

Das wasserfreie Salz wurde in Wasser gelöst und durch kohlensaures Natron gefällt. Das ausgefällte Alkaloïd wurde in Salpetersäure wieder gelöst und die Lösung wie früher gefällt. Die gesammelten Filtrate wurden mit Salpetersäure angesäuert und der Salzsäuregehalt titriert.

Es wurden 30 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ zugesetzt und mit 6,8 ccm $^1/_{10}$-norm. Rhodankaliumlösung zurücktitriert. 23,2 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ = 0,08475 g HCl = 9,90 %.

	Berechnet:	Gefunden:
Wasser	9,87	10,02 %
HCl	10,00	9,90 „.

Das Salz war in Wasser ziemlich schwer löslich, in kochendem leicht löslich. Die wäßrige Lösung reagierte neutral.

Dibromcinchonidinbromhydratperbromid, ($C_{19}H_{20}Br_2N_2O.2HBr.Br_2$).

Dehydrocinchonidin wurde in der 10fachen Menge Eisessigsäure und seinem doppelten Gewicht Bromwasserstoff gelöst, die Lösung auf 50°—60° erwärmt und mit ein wenig mehr Brom versetzt, als ich von dem Alkaloïd genommen hatte. Bei Abkühlung kristallisierte ein sehr schönes gelbes Perbromid aus; unter dem Mikroskop erschienen bernsteingelbe Kristalle, welche Pyramidenflächen zeigten. Am nächsten Tag wurden die Kristalle gesammelt und vor dem Sauger ausgewaschen, zuerst mit Eisessig, dann mit Äther (weingeistfreiem). Aus 4 g Dehydrocinchonidin erhielt ich 10 g trockenes Perbromid, während die Berechnung 10,6 g ergeben hatte. Das Filtrat, welches gelbbraun war und demnach überschüssiges

Digitized by Google

Brom enthielt, wurde mit schwefliger Säure entfärbt und durch Ammoniak gefällt; es kam aber nur ein sehr geringer Niederschlag hervor. Dieses zeigt, daß das Alkaloïd vollständig in dieses Perbromid umgewandelt wurde.

0,6318 g wurden in jodkaliumhaltigem Weingeist (50 %) gelöst und das Jod durch $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. Verbraucht 16,12 ccm $^1/_{10}$-norm. = 0,129 g Br = 20,42 %.

Zwecks Bestimmung von freierem Brom + Bromwasserstoff nahm ich 1,0256 g. Nach Reduktion mit schwachem Schwefligsäurewasser, und nachdem das Alkaloïd durch Ammoniak gefällt war, wurde der Bromwasserstoff im Filtrate bestimmt. Letzteres wurde mit Salpetersäure angesäuert, es wurden 60 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ zugesetzt, und nach Erwärmung, bis der Geruch der schwefligen Säure sich verloren hatte [1]), und nach Abkühlung und Filtration von dem Bromsilber wurde überschüssiges Silbernitrat mit 7,48 ccm $^1/_{10}$-norm. Rhodankaliumlösung titriert. Also sind 52,57 ccm zur Bromsilberbildung verbraucht, = 0,42056 g Br = 41,00 %.

Das bei derselben Bestimmung gebildete Bromsilber wurde gewogen; es entsprach 0,4236 g Br = 41,30 %.

Der gesamte Bromgehalt der Verbindung wurde nach Carius' Methode bestimmt. 0,2304 g wurden in Arbeit genommen. Das gebildete Bromsilber entsprach 0,14185 g Br = 61,35 %.

	Berechnet:	Gefunden:
Freieres Brom	20,67	20,42 %
Freieres Brom + HBr (berechnet als Br)	41,30	41,00—41,30 %
Gesamter Bromgehalt	62,01	61,35 %.

Das Perbromid selbst ist in kaltem Eisessig ganz unlöslich, welcher nicht einmal dadurch gefärbt wird. Beim Kochen mit Eisessig löst sich nur sehr wenig auf, und dieses kristallisiert bei Abkühlung wieder aus. Wenn ich dagegen $^1/_{10}$ Wasser zu dem Eisessig setzte, löste es sich in der Wärme sehr leicht auf und kristallisierte bei Abkühlung wieder aus. In Äther war es ganz unlöslich.

Läßt man es an der Luft liegen, verliert es nicht Brom: 0,4643 g wogen nach 14 Tage langem Liegen in freier Luft ganz das gleiche.

Dieses Perbromid ist also weit beständiger als die aus den Additionsprodukten dargestellten. Beispielsweise verliert Cinchonidindibromidbromhydratperbromid eine bedeutende Menge Brom, wenn es durch einen Zeitraum wie der eben genannte

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 319 (1901).

Digitized by Google

der Luft ausgesetzt wird[1]); auch läßt es sich nicht aus Eisessig umkristallisieren, ohne daß beträchtliche Mengen Brom weggehen und die entsprechende Menge Alkaloïd in der Lösung bleibt.

Diese beiden Perbromide lassen sich also sehr leicht voneinander unterscheiden, teils durch dieses verschiedene Verhalten, teils durch die verschiedenen Kristallformen.

Dibromcinchonidin ($C_{19}H_{20}Br_2N_2O$).

Aus der Zusammensetzung des eben genannten Perbromids geht hervor, daß Dehydrocinchonidin 2 Bromatome aufnimmt und ein neues Alkaloïd bildet, welches ein Dibromsubstitut des Cinchonidins sein und mithin die angegebene Formel haben muß.

Dieses Alkaloïd habe ich aus dem Perbromid durch Reduktion mit schwefliger Säure und durch Fällung mit Ammoniak gewonnen.

Dasselbe ist in Weingeist äußerst leicht löslich; beim Verdampfen bleibt es dann als eine kolloïde Masse zurück. Wenn ich zu der konzentrierten weingeistigen Lösung Chloroform setzte, kristallisierte es in langen, dünnen prismatischen Nadeln aus, welche zu großen, sehr schönen Rosetten vereinigt waren. Das Alkaloïd schmolz (in Roths Apparat) bei 186°, indem es zwar vorher eine etwas gelbliche Farbe angenommen hatte, aber — wie es schien — doch nicht zersetzt war.

Chinindibromid, ($C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2$).

Diese — zuerst von Comstock und Koenigs[2]) dargestellte — Verbindung, welche auch durch Reduktion des entsprechenden Perbromids mit schwefliger Säure erhältlich ist[3]), habe ich jetzt nach derselben Methode wie Cinchonidindibromid (siehe S. 193) dargestellt. Auch hier erhielt ich ein weit reineres Produkt und eine größere Ausbeute als bei dem früher bekannten Verfahren. Das Chinin (gewöhnliches wasserhaltiges) wird in gleichen Teilen 80prozent. Essigsäure und der berechneten Menge Bromwasserstoff (2 Mol.) gelöst, und es wird nach und nach Brom (2 Atome) hinzugesetzt. Beim Zu-

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 335 (1901).
[2]) Ber. 25, 1550 (1892).
[3]) Dies. Journ. [2] 63, 337 (1901).

Digitized by Google

setzen des Broms soll die Lösung nicht zu warm sein. Hat man zu viel zugesetzt, so muß man schweflige Säure zutröpfeln, bis die Farbe nicht mehr sich verändert. Eine gelbliche Farbe wie jene, welche sie vor dem Zusetzen des Broms hatte, behält sie selbstverständlich. Es werden jetzt $^3/_4$ Teile Wasser zugefügt und gleich darauf nach und nach festes Ammoniumnitrat in reichlichem Überschuß — etwas mehr als das Doppelte der berechneten Menge — hinzugesetzt. Hierdurch wird die Flüssigkeit abgekühlt, während das Ammoniumsalz in Lösung geht, und kurz nachher fängt das Chinindibromidnitrat an auszukristallisieren, und das Ganze erstarrt bald zu einer schneeweißen Kristallmasse.

Im Filtrate, welches am folgenden Tage durch kräftiges Saugen abgetrennt wurde, war nur sehr wenig Alkaloïd enthalten. Letzteres läßt sich durch Ammoniak fällen, in verdünnter Schwefelsäure auflösen und dann durch Salpetersäure ausfällen, oder es kann auf Monobromchinin oder auf Dehydrochinin aufgearbeitet werden. Die Ausbeute betrug bis 95 % von der berechneten.

Um das Alkaloïd aus dem schwerlöslichen Nitrat frei zu machen, kann man am besten letzteres ohne Erwärmung mit einer reichlichen Menge Natronlauge behandeln, nach Ablauf eines Tages die Lösung abgießen und den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure wieder auflösen, wobei man soweit möglich zu erwärmen unterläßt; schließlich fällt man es von neuem mit Ammoniak. Nachdem dann das ausgefällte Alkaloïd durch Auswaschen von Salpetersäure völlig befreit worden ist, wird es ohne Anwendung von Wärme zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Comstock und Koenigs[1]) haben versucht, Dehydrochinin aus Chinindibromid darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Wie ich dies später, bei Erwähnung der betreffenden Verbindungen, näher erörtern werde, habe ich gefunden, daß weingeistiges Kali in der Kälte ein Molekül Bromwasserstoff abspaltet, indem Monobromchinin, $C_{20}H_{23}BrN_2O_2$, sich bildet, während in der Wärme der Prozeß langsam weiter geht unter Bildung von Dehydrochinin, $C_{20}H_{22}N_2O_2$.

[1]) Ber. 25, 1551 (1892).

Digitized by Google

Es läßt sich bei Chinindibromid, welches in Weingeist so leicht löslich ist, dartun, daß das eine Molekül Bromwasserstoff, im Gegensatz zu dem anderen, auch bei Behandlung mit Bromwasserstoff fällenden Reagentien abgespalten wird. Dies ist nicht nur mit Silbernitrat, sondern auch mit Bleiacetat der Fall. Folgende Versuche zeigen dies:

10 g wurden in 96 prozent. Weingeist gelöst und 10 Stunden lang mit etwas mehr als der berechneten Menge Bleiacetat gekocht. Das ausgeschiedene Bromblei wurde abfiltriert und das Kochen zu wiederholten Malen fortgesetzt, bis kein Niederschlag mehr erschien.

Die gesammelten Niederschläge, welche offenbar basisches Salz enthielten, wogen 3,648 g, während die Berechnung 3,79 g ergeben hatte.

Um die Brommenge zu bestimmen, löste ich den Niederschlag in halogenfreiem Natron auf und fällte das Blei auf Zink. Das weingeistige Filtrat des Brombleis wurde durch Schwefelsäure gefällt, mit Ammoniak übersättigt und durch Kochen mit Wasser von dem Weingeist befreit. Das Alkaloïd schied sich nun aus, und in dem Filtrate desselben, sowie auch in dem natronhaltigen Filtrat des ausgeschiedenen Bleis mußte dann die gesamte gebildete Brommenge enthalten sein. Beide Lösungen wurden in eine Literflasche gegossen, welche bis zur Marke mit Wasser nachgefüllt wurde, und in 100 ccm wurde jetzt der Bromwasserstoff, nach Übersättigung mit Salpetersäure, durch 25 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ und 4,6 ccm $^1/_{10}$-norm. KSCN-Lösung titriert. Zur Fällung des Bromwasserstoffs wurden also 20,4 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ verbraucht. Wenn 1 Atom Br als Bromwasserstoff abgespalten war, hätten nach der Berechnung 20,6 ccm verbraucht werden sollen.

Das ausgeschiedene Alkaloïd war indes in irgend einer Weise umgewandelt worden; es blieb unkristallinisch und konnte mit Säuren kristallinische Salze nicht bilden. Infolge des langen Kochens mit der Säure ist es wohl in eine isomere nichtkristallinische Verbindung umgewandelt worden. Dieser Versuch, im Verein mit der Tatsache, daß eine Probe Monobromchinin bei längerem Kochen mit einer weingeistigen Lösung von Bleiacetat gar nicht beeinflußt wurde, zeigt indes, daß die Hälfte — aber auch nur die Hälfte — des Broms auf diese Weise als Bromwasserstoff abgespalten wird.

Monobromchinin, $(C_{20}H_{23}BrN_2O_2)$.

Behandelt man eine weingeistige Lösung des in Weingeist leicht löslichen Chinindibromids in der Kälte mit weingeistigem Kali, so macht sich sehr bald eine bedeutende Ausscheidung

Digitized by Google

von Bromkalium bemerkbar, indem folgender Prozeß sich abspielt:

$$C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2 + KOH = KBr + C_{19}H_{22}BrN_2O_2 + H_2O.$$

Diesen Vorgang habe ich durch einen besonderen Versuch kontrolliert, wobei ich jedoch nicht von dem Chinindibromid selbst ausgehen konnte, da bei dessen Herstellung unvermeidlich ein wenig Bromwasserstoff verloren geht, d. h. ein wenig Monobromchinin gebildet wird. Die Salze dagegen sind beständig, z. B. das Nitrat, $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2.2HNO_3$[1]), und dieses habe ich benutzt. Ich nahm 25 g in Arbeit, löste sie in kochendem Wasser auf und goß nach und nach die Lösung in eine kalte, halogenfreie Kalilauge, welche fortwährend abgekühlt gehalten wurde, so daß das ausgeschiedene Alkaloïd nicht zusammenschmolz, sondern einen weißen flockigen Niederschlag bildete. Das Filtrat des letzteren, „A", welches eine nicht geringe Menge Bromkalium enthielt, wurde aufbewahrt. Das an der Luft getrocknete Alkaloïd, welches in diesem wasserhaltigen Zustande 23 g wog, wurde in 100 ccm kaltem, absolutem Alkohol gelöst, und es wurden 6 g reines Kalihydrat, in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, zugesetzt. Nach der Berechnung sind 2,3 g erforderlich; es war demnach ein reichlicher Überschuß vorhanden. Die Bromkaliumausscheidung begann gleich nach der Mischung und nach einstündigem Stehenlassen kam ein sehr reichlicher Niederschlag zum Vorschein. Nach Ablauf von 2 Stunden wurde überschüssiges Kali durch Kohlensäure gefällt; beim Erwärmen zog sich der voluminöse Kaliumkarbonatniederschlag zu einem verhältnismäßig geringen Niederschlag zusammen, welcher nebst dem Bromkalium mit Hilfe der Saugpumpe abfiltriert wurde. Das Filtrat, welches gelbbraun geworden war, wurde mit Knochenkohlen entfärbt; es reagierte nur schwach alkalisch. Der Weingeist wurde nun vollständig verdampft; kurz vorher wurde etwas Wasser zugesetzt, wodurch die gesamte Alkaloïdmenge sich als eine ölichte Fällung sammelte, welche jedoch am folgenden Tage — nach Abgießen der Lösung „B" — durch Kochen mit mehr Wasser teilweise kristallinisch erstarrte. Die gesamten Filtrate „A" und „B" nebst dem Auswaschwasser wurden ge-

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 331 (1901).

Digitized by Google

sammelt, der ausgeschiedene Niederschlag von Bromkalium und kohlensaurem Kali darin aufgelöst und das Ganze zu einem Liter aufgefüllt. 100 ccm hiervon wurden nach reichlicher Säuerung mit Salpetersäure mit 50 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ und 7 ccm $^1/_{10}$-n. KSCN-Lösung titriert. Für die in Arbeit genommene Menge Chinindibromid wurden also 430 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ verbraucht, während der Berechnung nach für die abgewogene Nitratmenge 410 ccm hätten verbraucht werden sollen.

Dieses stimmt, so gut wie es sich von einem ungefähren Versuch erwarten läßt, zu dem Umstande, daß die halbe Menge Bromwasserstoff abgespalten wurde. Der Prozeß ist also ein wenig zu weit gegangen, und man könnte sich mit einer geringeren Menge Kalihydrat begnügen.

Das ausgeschiedene Alkaloïd wurde in Wasser und Bromwasserstoff gelöst, und erhielt ich aus dem umkristallisierten Bromhydrat das Alkaloïd dadurch, daß ich die Lösung in Natronlauge goß. Der Niederschlag wurde in Weingeist gelöst und, wenn notwendig, mittels Knochenkohle entfärbt, und die Lösung stark konzentriert. Es wurde jetzt etwas Äther hinzugesetzt, und beim Stehenlassen in der Kristallisationsschale schied sich das Monobromchinin in Form weißer Kristalle aus. Die Verbindung konnte ich umkristallisieren, wenn ich die Kristalle in verdünntem Weingeist auflöste und diese Lösung mit Äther mischte.

Das Monobromchinin ist in Wasser fast unlöslich, äußerst leicht löslich in Weingeist, schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Äther. Beim Eindunsten der Chloroformlösung bleibt es als eine dickflüssige Substanz zurück, welche nach und nach kristallinisch erstarrt. Bei 200° wurde der Stoff braun und schmolz bei 210°. Das Alkaloïd schien wasserfrei zu sein; an der Luft getrocknet verlor es bei 110° nur 1,12 %. Es kristallisierte in langen Nadeln. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure und anderen Sauerstoffsäuren fluoreszierte es gleich wie Chinin. Mit Bromwasser und Ammoniak gab es Thalleiochinreaktion. Das normale Sulfat und Oxalat waren in kaltem Wasser schwer löslich. Es bildete mit HBr + Br ein amorphes Perbromid. Es war wie Chinin linksdrehend:

Für $p = 2{,}848$, $l = 2$ (Dezim.), $t = 17°$, war der Drehungswinkel $+6{,}73°$.
Also war $(\alpha)_D = +118{,}1°$.

Digitized by Google

Monobromchininchlorhydrat, ($C_{20}H_{22}BrN_2O_2.2\,HCl.Aq.$).

Dieses Salz stellte ich durch Auflösung des Alkaloïds in der berechneten Menge normaler Salzsäure und Eindampfen bis zur Kristallisation dar. Nach Umkristallisation aus kochendem Wasser bildete es kleine, harte, halbkugelförmige Kristallgruppen, schied sich aber später in Form gebündelter Nadeln aus. Ich möchte daher annehmen, daß das Salz mit verschiedenen Wassermengen kristallisieren kann. (Siehe Bromhydrat.)

0,9638 g gaben bei 115° 0,033 g = 3,42 % Wasser ab.

Das wasserfreie Salz wurde in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit kohlensaurem Natron gefällt, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt. Das gebildete Chlorsilber entsprach 0,1448 g HCl = 15,33 %.

	Berechnet:	Gefunden:
Wasser (1 Mol.)	3,64	3,42 %
Chlorwasserstoff	15,33 (in wasserfreiem Salze)	15,33 „.

Monobromchininbromhydrat, ($C_{20}H_{23}BrN_2O_2.2\,HBr.3\,Aq.$).

Dieses Salz erhielt ich durch Auflösung des Alkaloïdes in der berechneten Menge Bromwasserstoff und Wasser. Nach Umkristallisieren aus kochendem Wasser bildete es große gelbliche, halbkugelförmige Kristallgruppen, welche bei 110° 2,17 % Wasser verloren. Wenn dieses entwässerte Salz an der Luft stand, nahm es wieder 3,5 % Wasser auf. Bei Auflösung des Salzes mit 2,17 % Wasser in einer größeren Menge Wasser und Stehenlassen der Lösung kristallisierte es in langen Nadeln oder Prismen aus.

0,7712 g dieses Salzes, welche an der Luft getrocknet waren und kein Zeichen einer eingetretenen Verwitterung aufwiesen, nahmen bei weiterem Stehenlassen 4 mg auf. Getrocknet bei 110°, verlor es 0,080 g = 10,37 % Wasser. Berechnet für 8 Mol. Wasser 10,02 %.

Es ergibt sich hieraus, daß dieses Bromhydrat in einem mehr und in einem weniger wasserhaltigen Zustande kristallisieren kann, und wenn die Wassermenge in keinem der beiden Fälle zu einer bestimmten Anzahl Wassermolekülen stimmt, muß dieses darauf zurückzuführen sein, daß die untersuchten

Digitized by Google

Proben Gemische dieser beiden Salze enthalten haben. Da 1 Mol. Wasser 3,58 % entspricht, während 3 Mol. 10,02 % entsprechen, ist es wahrscheinlich, daß das Salz entweder wasserfrei oder mit 3 Mol. Wasser kristallisiert, was denn auch dem Bromhydrat des Chinins, $C_{20}H_{24}N_2O_2.2\,HBr.3\,H_2O$, entspricht.

I. 0,8098 g wasserfreies Salz wurden in Wasser gelöst, die Lösung wurde mit kohlensaurem Natron gefällt und das Filtrat mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt. Der Bromsilberniederschlag entsprach 0,2306 g HBr = 28,48 %.

II. 1,0082 g wasserfreies Salz wurden auf die nämliche Weise behandelt, aber der Bromwasserstoff mit 40 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ und 4,43 ccm $^1/_{10}$-norm. Rhodankaliumlösung titriert. Verbraucht 35,57 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ = 0,2882 g HBr = 28,57 %.

Der gesamte Bromgehalt wurde in diesem Stoff (wasserfrei) bestimmt, da das Alkaloïd selbst sich hierzu nicht eignete.

0,1895 g lieferten Bromsilber entsprechend 0,0844 g Br = 42,8 % (durch Carius' Methode). Bei Behandlung mit Zn + Essigsäure und bei wiederholter Fällung ganz ebenso, 0,0844 g).

	Berechnet:	Gefunden:
Bromwasserstoff	28,67 } im wasser-	28,48—28,57 %
Gesamter Bromgehalt	42,47 } freien Salz	42,8 %
Wasser	10,02 (für 3 Mol. H_2O)	10,37 „.

Monobromchininsulfat, $(C_{20}H_{23}BrN_2O_2)_2H_2SO_4.7\,Aq.$).

Bei anhaltendem Kochen des Alkaloïds mit Wasser, welches tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde, und nach Filtration der kochendheißen, neutral reagierenden Lösung kristallisierte dieses Salz in langen, farblosen Nadeln aus.

Bei längerem Liegen in Sommerwärme zeigte das Salz unter dem Mikroskop gar keine Verwitterung, sondern bestand nach wie vor ausschließlich aus langen, klaren, prismatischen Nadeln.

Von dieser Probe wurden 1,040 g bei 110° getrocknet, wobei 0,127 g = 12,21 % verloren gingen.

Das wasserfreie Salz wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und durch kohlensaures Natron gefällt. In dem Filtrat wurde die Schwefelsäure bestimmt. Das gebildete Baryumsulfat wog 0,2345 g = 0,0986 g H_2SO_4 = 10,80 %.

Digitized by Google

	Berechnet:	Gefunden:
Wasser	12,23	12,21 %
H_2SO_4 (in der wasserfreien Substanz)	10,84	10,80 „.

Das Salz war in kaltem Wasser äußerst schwer löslich, in kochendem ziemlich leicht löslich, in Säuren leicht löslich. Es fluoreszierte mit H_2SO_4, HNO_3 und anderen sauerstoffhaltigen Säuren gleich wie Chininsulfat, während die neutrale wäßrige Lösung nicht fluoreszierte.

Monobromchininherapathit,
$4(C_{20}H_{23}BrN_2O_2).3H_2SO_4.2HJ.J_4$.

Diese Verbindung stellte ich auf dieselbe Weise dar wie gewöhnlichen Herapathit nach der von S. M. Jörgensen gegebenen Anweisung.[1])

Von dem bei 100° getrockneten Stoff wurden genommen:

Zur Bestimmung von freierem Jod: 0,716 g. Verbraucht 11,0 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 0,1397 g Jod = 19,51 %.

Zur Bestimmung von freierem Jod und Jodwasserstoff:

0,9466 g in Arbeit genommen. Behandelt mit Schwefligsäurewasser, das Alkaloïd gefällt durch Na_2CO_3. Das Filtrat angesäuert mit Salpetersäure, versetzt mit 25 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$, erwärmt bis zur Entfernung des gesamten SO_2, abgekühlt, filtriert und titriert mit 3,0 ccm $^1/_{10}$-norm Rhodankaliumlösung:

22 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ = 0,2794 g Jod = 29,51 %.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurden 0,9771 g genommen. Die Behandlung geschah nach S. M. Jörgensens Methode[2]) mit H_2S

Das Alkaloïd wurde durch kohlensaures Natron gefällt, und im Filtrat wurde die Schwefelsäure bestimmt.

Gefunden 0,2524 g $BaSO_4$ = 0,1061 g H_2SO_4 = 10,86 %.

	Berechnet:	Gefunden:
Freieres Jod	19,02	19,51 %
Freieres Jod + HJ	28,84	29,51 „ (berechnet als J)
Schwefelsäure	11,01	10,86 „.

Trotzdem der Stoff zweimal aus Weingeist umkristallisiert war, hat er doch offenbar überschüssiges „freies Jod“ enthalten, welches sich schwierig vollständig entfernen läßt.

Die Verbindung sah — auch unter dem Mikroskop — dem Herapathit vollkommen ähnlich.

[1]) Dies. Journ. [2] 14, 213 (1876).
[2]) Das. 14, 213 (1876).

Digitized by Google

Dehydrochinin, ($C_{20}H_{22}N_2O_2$).

Comstock und Koenigs haben vessucht, dieses Alkaloïd durch Kochen von Chinindibromid mit weingeistigem Kali darzustellen; es gelang aber nicht, da das Reaktionsprodukt verschmierte.[1])

Ich habe diesen Körper dadurch dargestellt, daß ich Chinindibromid ca. 20 Stunden lang mit 5 Teilen absoluten Alkohols und $^1/_2$ Teil Kalihydrat am Rückflußkühler kochte. Die Lösung nimmt hierbei eine stark braune Farbe an, und es scheidet sich sogleich eine reichliche Menge Bromkalium aus, indem bereits vor der Erwärmung Monobromchinin sich bildet. Die Flüssigkeit wurde, während sie noch warm war, mit Kohlensäure gesättigt, um überschüssiges KOH auszufällen. Nach beendeter Zuleitung mußte die Mischung ein wenig erwärmt werden, um das Karbonat zu sammeln, damit es sich leicht abfiltrieren ließe. Dann wurde das Filtrat mit Knochenkohle entfärbt, der größte Teil des Weingeistes weggedampft, wonach etwas Wasser zugesetzt und die Erwärmung fortgesetzt wurde, bis der Weingeist gänzlich verflüchtigt war. Jetzt schied sich das Alkaloïd aus, freilich als eine halbflüssige, bräunliche Masse; oben an den Seiten der Schale wurde jedoch eine beginnende Kristallisation wahrnehmbar, und als ich am folgenden Tag die Flüssigkeit, welche nur eine Spur von K_2CO_3 enthielt, abgoß und den Niederschlag einige Zeit auf dem Wasserbad mit Wasser erwärmte, so erstarrte das Ganze bald zu einer teilweise kristallinischen Masse, indem wohl ein kristallinisches Hydrat sich bildet. Es stellte sich jedoch heraus, daß dieses Produkt noch immer etwas von dem bromierten Alkaloïd enthielt, dessen Brom sich nur zum geringen Teil durch nochmaliges Kochen mit weingeistigem Kali entfernen ließ. Ich habe nach und nach 6 derartige Behandlungen mit 20stündigem Kochen, Ausfällen u. s. w. wie hier beschrieben vorgenommen, und zwar an ein und derselben Probe, ohne das Alkaloïd vollständig vom Brom befreien zu können: es enthielt vielmehr noch 1,5%–2% Brom. Die letzten Male bildete sich jedoch nur eine sehr geringe Spur von Bromwasserstoff.

---

[1]) Ber. 25, 1551 (1892).

Digitized by Google

Durch Kochen mit Amylalkohol und KOH gelang es mir allerdings bereits nach 15stündigem Kochen das Alkaloïd ganz bromfrei zu erhalten; es war aber dann umgewandelt, erstarrte nicht beim Kochen mit Wasser und bildete kein kristallinisches Oxalat.

Es gelang mir jedoch, die durch weingeistiges Kali dargestellte Portion dadurch vollkommen zu reinigen, daß ich das getrocknete Alkaloïd zusammen mit einem Äquivalent Oxalsäure in Weingeist löste. Hierbei bildet sich das normale Oxalat, welches in kochendem Weingeist äußerst leicht löslich, in kaltem aber schwer löslich ist, derart, daß die warme Lösung bei Abkühlung zu einer einzigen, aus sehr feinen langen Nadeln bestehenden kristallinischen Masse erstarrt. Dieses Salz wurde zweimal durch Umkristallisation aus Weingeist gereinigt, indem die Mutterlauge jedesmal gut abgesogen wurde. Beim Glühen mit reinem, chlorfreiem Kalk erwies es sich nun als ganz bromfrei.

Das Alkaloïd selbst stellte ich aus dem Oxalat dadurch dar, daß ich letzteres in warmem Wasser löste und nach und nach, unter Abkühlung der Mischung, die Lösung in Ammoniakwasser goß. Hierbei wurde Dehydrochinin amorph ausgefällt; beim Stehenlassen wurde es jedoch teilweise kristallinisch und bei Konzentration des Filtrates schieden sich gleichfalls Kristalle aus, welche unter dem Mikroskop als lange, dünne Nadeln bezw. als dünne, zugespitzte Platten, zum Teil mit gekrümmten Seiten erschienen. Diese Flächen endeten oft ähnlich einer Bürste in unzähligen feinen Nadeln. Einzelne Sphärokristalle, ganz mit feinen Nadeln besetzt, waren auch bemerkbar.

Das Alkaloïd ließ sich in einer großen Quantität Wasser lösen: 100 ccm lösten 0,246 g. Es ist in Weingeist und in Chloroform leicht löslich, in Äther ziemlich leicht löslich. Aus Weingeist konnte ich es nicht kristallinisch erhalten, aus Chloroform kristallisierte es in langen (rhombischen) Säulen oder Nadeln aus.

Der Schmelzpunkt betrug nach 3 Bestimmungen I 184°, II 185°, III 184° (in Roths Apparat). Beim Schmelzen bildete es eine gelbe Flüssigkeit ohne Zersetzung. Bei vorsichtiger Erhitzung sublimierte es in Form schöner Nadeln.

Digitized by Google

Das Alkaloïd fluoreszierte mit verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und anderen Sauerstoffsäuren und gab Thalleiochinreaktion.

Das aus Chloroform auskristallisierte war wasserhaltig. Bei 110° verlor es 6,39 %. Diese Menge kommt 1 Mol. Wasser = 5,3 % am nächsten. (Hiernach muß der genaue Wassergehalt dahingestellt bleiben.)

Zwecks Bestimmung des Drehungsvermögens löste ich das Alkaloïd (wasserfrei) in einer Mischung von 2 Vol. Chloroform und einem Vol. Weingeist (96 %).

$p = 2{,}849$. $l = 2$. $t = 17°$. Drehung $+ 10{,}28°$. $(\alpha)_D = + 180°$.
Für $p = 1{,}4246$ fand ich unter den gleichen Umständen $(\alpha)_D = 178°$.

Dehydrochininoxalat, $(C_{20}H_{22}N_2O_2)_2C_2O_4H_2 . x\,Aq.$

Die Darstellung dieses Salzes wurde oben beschrieben. 1,0298 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,1011 g und erlitten bei fortgesetztem Erhitzen keine weitere Gewichtsabnahme. Dieses stimmt auf keine bestimmte Anzahl Wassermoleküle.

In dem wasserfreien Salz wurde die Oxalsäure durch Gewichtstitrierung mittels einer Lösung von Kaliumpermanganat bestimmt, von welcher 23,64 g 0,1814 g wasserfreiem Natriumoxalat = 0,1216 g $C_2O_4H_2$ entsprachen. Verbraucht: 22,14 g Kaliumpermanganatlösung, was nach der für die Lösung festgesetzten Stärke 0,1138 g $C_2O_4H_2$ = 12,25 % im wasserfreien Salz entspricht. Berechnet 12,26 %.

Hiermit ist die Zusammensetzung des Alkaloïds festgestellt; denn nach dieser Bestimmung beträgt seine Äquivalentzahl gerade 322, die für die Formel $C_{20}H_{22}N_2O_2$ berechnete Zahl. Da wir nun die Zusammensetzung des Chinindibromids kennen und wissen, daß dieses neue Alkaloïd daraus gebildet wird, indem die gesamte Brommenge Bromkalium gibt, so muß eine Abspaltung der beiden Bromwasserstoffmoleküle stattgefunden haben. Wenn z. B. Dioxychinin gebildet wäre, so würde dessen Oxalat nur 11,16 % Oxalsäure enthalten. Die Bestimmung wurde auf die S. 206 angegebene Weise ausgeführt.

Dehydrochininoxalat war in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser leicht löslich, in kaltem Weingeist ziemlich schwer, in kochendem Weingeist äußerst leicht löslich. Es schmolz bei 133° — 134° (in Roths Apparat).

Digitized by Google

Unter dem Mikroskop erschienen lange, dünne Nadeln (wie oben).

Dehydrochininmonochlorhydrat, $C_{20}H_{22}N_2O_2.HCl.x\,Aq.$

Bei Auflösung von Dehydrochininoxalat in kochendem Wasser, Fällung mit möglichst wenig überschüssigem Chlorcalcium und Konzentrieren des Filtrats auf dem Wasserbad setzte sich zuerst eine grünliche, colloïde Masse ab; bei weiterem Stehenlassen schieden sich aber schöne Kristallgruppen, bestehend aus dünnen, farblosen Blättern, aus. Die (wäßrige) Lösung sowohl von dem amorphen als von dem kristallinischen Stoff lieferte mit Ammoniak einen Niederschlag von Dehydrochinin, und die Lösung reagierte neutral.

Bei Behandlung einer anderen Portion auf dieselbe Weise, wobei jedoch die Konzentration ohne Erhitzen im Schwefelsäureexsikkator vorgenommen wurde, bekam ich das gleiche Resultat; es schied sich die nämliche grünliche gelatinöse Masse aus; nachdem aber die Flüssigkeit von letzterer abgegossen und wieder unter die Schwefelsäureglocke gestellt war, fingen die erwähnten Blätter an sich auszuscheiden.

Ein Teil des amorphen Stoffes wurde nach Abspülen mit Wasser über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Das Gewicht betrug dann 0,374 g. Beim Zusatz von Wasser löste der Stoff sich nur teilweise auf, bei Zugabe eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure aber leicht und vollständig. Die Lösung wurde mit kohlensaurem Natron gefällt, und im Filtrat wurde die Salzsäure bestimmt:

Zugesetzt 20 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ und 10,86 ccm $^1/_{10}$-norm. Rhodankaliumlösung. Es wurden also zur Fällung des Chlorwasserstoffes 9,14 ccm verbraucht. Die berechnete Menge beträgt 9,4.

Der Körper ließ sich schwierig wägen und erfuhr im Laufe von $^1/_4$ Stunde eine Gewichtszunahme von 10 mg. Er wird wohl noch immer ein wenig Wasser enthalten haben und ist dann eine amorphe Form von Dehydrochininchlorhydrat. Der kristallinische Stoff betrug ungefähr das Fünffache des amorphen.

I. 1,007 g des ersteren gaben bei 110° 0,1465 g ab und erfuhren bei Erhitzung auf 120° keine weitere Gewichtsabnahme. Der Wassergehalt beträgt demnach 14,5 %, was jedoch nicht stimmt, da 3 Mol. Wasser = 13,0 % und 4 Mol. = 16,7 %. Der Chlorwasserstoffgehalt wurde

Digitized by Google

durch Titrierung bestimmt: Verbraucht 23,6 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ = 0,0861 g HCl = 10,01 % im wasserfreien Salze.

II. 0,9324 g gaben bei Erhitzung auf 120° 0,1382 g Wasser = 14,82 % ab. Der Chlorwasserstoff wurde wie oben bestimmt. Verbraucht: 22,05 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ = 0,0805 g HCl = 10,13 % im wasserfreien Salz. Berechnet: 10,18 %.

Das Alkaloïd dieses kristallinischen Chlorhydrates schmolz bei 181°; das aus dem amorphen dargestellte ließ sich jedoch nicht in kristallinische Form bringen. Ich möchte demnach annehmen, daß bei der Darstellung etwas von dem Alkaloïd in nichtkristallinische Form übergegangen ist — wozu diese Verbindungen augenscheinlich große Neigung haben — ohne seine Zusammensetzung im übrigen zu verändern.

Dehydrochininherapathit.

Bei Auflösung folgender Bestandteile nach dem molekularen Verhältnis, nämlich:

$4C_{20}H_{22}N_2O_2 + 3H_2SO_4 + 2HJ + J_4$ in warmem Weingeist erwartete ich, einen Herapathit zu erhalten. Es kam denn auch bald ein starker, anscheinend kristallinischer Niederschlag zum Vorschein. Derselbe war braun, körnig und ließ sich leicht auswaschen. In dünnen Schichten an den Seiten des Glases war er mehr rötlich; nach Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur hatte er aber einen grünlichen Ton. Unter dem Mikroskop erschien er jedoch als rote unkristallinische Massen. Ich löste den Niederschlag in kochendem Weingeist auf; beim Abkühlen schied er sich aber wieder mit dem gleichen Aussehen aus. Der bei 105° getrocknete Stoff wurde nach S. M. Jörgensens Methoden[1]) analysiert.

0,5746 g wurden mit $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ titriert. Verbraucht ca. 11,4 ccm; das Resultat war jedoch unsicher, da die Lösung ihre gelbe Farbe behielt.

Zur Bestimmung von freierem Jod + Jodwasserstoff wurden 0,7744 g genommen und, wie auf S. 216 angegeben, behandelt. Verbraucht 19,95 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ = 0,2534 g Jod = 32,71 %.

Die Schwefelsäure wurde in 1,0169 g bestimmt. Das gebildete Baryumsulfat wog 0,2724 g = 0,1145 g H_2SO_4 = 11,26 %.

Da ein Dehydrochininherapathit der Berechnung nach 32,49 % freieres Jod + Jodwasserstoff und 12,48 % H_2SO_4 enthalten mußte, so kann der Stoff nicht rein gewesen sein,

[1]) Dies. Journ. [2] 14, 213 (1876).

Digitized by Google

was allerdings nicht überraschend ist, da er sich nicht in kristallinische Form bringen ließ. Bemerkenswert bleibt jedoch, daß er eine dem Herapathit so nahe kommende Zusammensetzung hatte. —

Dehydrochinin scheint ein Dibromadditionsprodukt, $C_{20}H_{22}Br_2N_2O_2$, bilden zu können, welches wohl als Dibromchinin aufzufassen ist, aber eine sehr unbeständige Verbindung ist:

1,044 g wasserfreies Dehydrochinin wurden in Chloroform gelöst. Es wurden nach und nach 15 ccm einer Bromlösung in Tetrachlormethan zugesetzt, welche 15 ccm nach einer vorgenommenen Bestimmung 0,6008 g Brom enthielten. Diese Brommenge bildete einen Überschuß; denn die Lösung färbte sich zuletzt gelbbraun, und es schied sich bald ein geringer, gelber, amorpher Niederschlag (Perbromid) aus. — Die für 2 Atome berechnete Brommenge beträgt 0,518 g.

Zu einem neuen Versuche wurde genau die doppelte Menge Alkaloïd, 2,088 g, verbraucht. Es wurde eine 1,0414 g Brom enthaltende Quantität der Bromlösung zugesetzt. Die Lösung war schon jetzt ein wenig gefärbt und zeigte einen äußerst geringen Bromüberschuß. Die auf zwei Atome berechnete Menge Brom beträgt 1,036 g.

Das gebildete Alkaloïd erhielt ich durch Ausschütteln der Chloroformlösung mit verdünnter Schwefelsäure. Bei Erwärmung der erhaltenen Lösung nahm dieselbe eine braune Farbe mit starker, grüner Fluoreszenz an. Mit kohlensaurem Natron lieferte sie einen graugrünen Niederschlag und ein grünliches trübes Filtrat. Die Verbindung war sehr unbeständig. Nach einiger Zeit nahm sie mit säurehaltigem Wasser eine kirschrote Farbe an. Überhaupt verhielt sie sich ganz wie das Produkt, welches ich bei Behandlung von Chinindibromidbromhydratperbromid mit Wasser bekam, weshalb ich annehmen möchte, daß hier derselbe Körper gebildet wird, nämlich Dibromchinin:

$$C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2 \cdot 2HBr \cdot Br_2 = C_{20}H_{22}Br_2N_2O_2 = 4HBr.$$ [1])

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des Carlsberg-Fonds ausgeführt, weshalb ich mir gestatte, der verehrten Direktion des Fonds meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Kopenhagen, Pharmazeut. Lehranstalt.

[1]) Siehe dies. Journ. [2] **63**, 324 (1901).

Digitized by Google

Über einige Amido- und Amidooxydiphenylamine;

von

R. Gnehm.

II. Teil.

Bearbeitet mit Herrn G. Weber.[1])

1. Dimethyl-p-diamidodiphenylamin.

Das Dimethyl-p-diamidodiphenylamin kann erhalten werden: durch Oxydation eines Gemisches von Dimethyl-p-phenylendiamin und Anilin und Reduktion des entstandenen Indamins; durch Kondensation von p-Amidophenol und Dimethyl-p-phenylendiamin.

A) Darstellung aus dem Indamin.

Man löst 100 g p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in 2 l Wasser und gibt unter Umrühren und Erwärmen auf 40°—50° so lange Zinkstaub (80—100 g) zu, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Die Lösung wird filtriert und der Rückstand 2—3 mal mit heißem Wasser ausgewaschen.

Eine solche Lösung wurde je zu den folgenden Oxydationsversuchen verwendet.

a) Oxydation mit Natriumbichromat.

Die nach den vorstehenden Angaben erhaltene Lösung versetzt man mit 65 g salzsaurem Anilin (1 Mol.) und 42 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19), kühlt auf 0° ab und läßt unter Umrühren eine Lösung von 79 g Natriumbichromat zutropfen unter der Vorsicht, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Durch Zusatz von Kochsalz fällt das Indamin, stets durch Chromoxyd verunreinigt, das selbst im Laufe der Verarbeitung nicht entfernt werden kann, aus.

---

[1]) Ausführlicheres s. „Über einige Amido- und Amidooxydiphenylaminsalze". Inaug.-Diss. von G. Weber. Zürich 1903.

Digitized by Google

b) Oxydation mit Natriumhypochlorit.

In der aus 100 g p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat bereiteten Reduktionsflüssigkeit werden 65 g Anilinchlorhydrat gelöst. Unter Umrühren läßt man bei 0° nach und nach 1600 ccm 5 prozent. Natriumhypochloritlösung in die Lösung einfließen. Steigt die Temperatur, so tritt Chinongeruch auf; in diesem Falle unterbricht man den Zulauf und kühlt zunächst wieder auf 0° ab, ehe die Operation weiter geführt wird. Die Reaktion ist beendigt, wenn eine Probe, durch Aussalzen und Filtrieren von Indamin getrennt, mit einem Tropfen Hypochloritlösung keine blaugrüne Färbung mehr erzeugt.

Am Schluß scheidet sich ein Teil des Dimethylindamins aus, der Rest wird durch Kochsalz gefällt und der Niederschlag durch Nutschen und 2—3 maliges Waschen mit Ammoniak gereinigt. Das hierbei erhaltene Produkt ist nur mit kleinen Mengen von Zinkhydroxyd vermischt.

Reduktion des Dimethylindamins.

Für die Herstellung der Leukobase, des Dimethyl-p-diamidodiphenylamins, wurde das Dimethylindamin mit folgenden Reduktionsmitteln behandelt: a) Zinnchlorür und Salzsäure; b) Zink und Salzsäure; c) Zink und Essigsäure.

a) Reduktion mit Zinnchlorür.

Das Indamin (mit Bichromat hergestellt) wird in feuchtem Zustande in schwach säurehaltigem Wasser gelöst und unter Umrühren so lange mit einer schwach sauren Zinnsalzlösung versetzt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Nun wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, vom SnS_2 abfiltriert und der Niederschlag mit salzsäurehaltigem Wasser gründlich gewaschen. Zur Abscheidung der Base wird das Filtrat mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Das Dimethyl-p-diamidodiphenylamin fällt als rötlich gefärbter Niederschlag aus; derselbe wird filtriert, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgewaschen und, weil durch Zink- und Chromoxyd stark verunreinigt, mit viel Wasser unter Zugabe von etwas Zinkstaub ausgekocht. Das Filtrat

Digitized by Google

scheidet beim Erkalten die Base in fast farblosen Nadeln ab. (Diese Methode gibt schlechte Ausbeuten.)

b) Reduktion mit Zink und Salzsäure.

Dieses Reduktionsmittel empfiehlt sich für Indamin, das durch Oxydation mit Hypochlorit dargestellt wurde. Die Reduktion wird zweckmäßig folgendermaßen ausgeführt:

Das aus 100 g salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin erhaltene Indamin wird noch feucht in 3 l Wasser, welches mit wenig Salzsäure schwach angesäuert ist, gelöst und mit 35 g Zinkstaub versetzt; unter gutem Schütteln läßt man nun so lange verdünnte Salzsäure zu der Lösung des Indamins zufließen, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Zweckmäßig ist es, die Lösung durch Einwerfen von Eisstücken zu kühlen, da sonst bei der zwar geringen, aber immerhin bemerkbaren Temperatursteigerung noch nicht reduziertes Dimethylindamin leicht zersetzt wird. Die reduzierte Lösung wird filtriert und das Filtrat mit Sodalösung alkalisch gemacht; es fällt ein voluminöser Niederschlag aus, bestehend aus Zinkhydroxyd und der Leukobase; um die letztere zu gewinnen, wird der Niederschlag mit Wasser unter Zusatz von Zinkstaub ausgekocht und filtriert; im Filtrat scheidet sich das Dimethyl-p-diamidodiphenylamin in fast weißen Nadeln aus. Die Ausbeute ist aber sehr schlecht, denn es gelingt nicht, die Base vollständig aus dem voluminösen Zinkhydroxydniederschlag auszuziehen.

Bedeutend bessere Ausbeuten erhält man, wenn mit überschüssigem Ammoniak alkalisch gemacht wird; das anfänglich ausgeschiedene Zinkhydroxyd löst sich wieder auf und es hinterbleibt die Base, die abfiltriert und mit verdünntem Ammoniak gewaschen wird. Zur vollständigen Entfernung des Zinks wird diese noch einmal in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder mit einem Überschuß von Ammoniak gefällt. Das so erhaltene Produkt ist aschenfrei, aber ziemlich stark rot gefärbt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 %.

c) Reduktion mit Zink und Essigsäure.

Nach dieser Methode wird das Dimethyl-p-diamidodiphenylamin in ganz weißer, und fast chemisch reiner Form erhalten. Das Dimethylindamin wird gleich wie im vorhergehenden Fall

Digitized by Google

in 3 l mit Essigsäure ganz schwach angesäuertem Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit 35 g Zinkstaub versetzt; unter tüchtigem Umrühren läßt man nun so lange verdünnte Essigsäure zufließen, bis die Lösung farblos ist; im Filtrat kann nun das Zink durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt werden. Man filtriert vom Zinksulfidniederschlag ab, wäscht denselben mit verdünnter Essigsäure zweimal gut aus und scheidet in den vereinigten Filtraten die Leukobase mit Soda als flockigen, ganz weißen Niederschlag ab, filtriert und wäscht mit schwach ammoniakhaltigem Wasser aus. Diese Methode hat nicht nur den Vorteil, daß sämtliches Zink ausgefällt wird, sondern daß der in der Lösung vorhandene Schwefelwasserstoff bei der Abscheidung der Base deren Oxydation zum Farbstoff verhindert; man erhält auf diese Art direkt ein fast chemisch reines Produkt, welches, um weiter verarbeitet zu werden, nicht mehr gereinigt werden muß.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 %—65 %.

B) Darstellung aus Dimethyl-p-phenylendiamin und p-Amidophenol.

Die Kondensation erfolgt unter Ammoniak- oder unter Wasseraustritt im Sinne der folgenden Gleichungen:

1. $(CH_3)_2N.C_6H_4.NH_2 + H_2N.C_6H_4.OH = NH_3 + (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_6H_4.OH$.

2. $(CH_3)_2N.C_6H_4.NH_2 + OH.C_6H_4.NH_2 = H_2O + (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH_2$.

Werden die beiden Substanzen für sich allein erwärmt, so vollzieht sich der Reaktionsverlauf unter starker Ammoniakentwicklung hauptsächlich nach 1., während bei Gegenwart von Chlorzink vorzugsweise das p-Diamidoderivat entsteht. Zur Gewinnung desselben werden 7 g Dimethyl-p-phenylendiamin und 5,5 g p-Amidophenol unter Zusatz von 3 g Chlorzink in einem weiten, starken reagensglasartigen Gefäß im Kohlensäurestrom so lange im Ölbad auf 150° erhitzt, bis die Entwicklung von Wasser aufhört, worauf die Schmelze in verdünnte Essigsäure eingetragen wird. Man filtriert von harzigen Bestandteilen ab, versetzt das Filtrat mit 6 g Natriumacetat und leitet in die Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff ein, bis alles Zink gefällt ist. Der Zinksulfid-

Digitized by Google

niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit verdünnter Essigsäure gewaschen. Im Filtrat wird die Base durch Soda gefällt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol kann das Produkt gereinigt werden.

Eigenschaften. Dimethyl-p-diamidodiphenylamin besitzt ausgesprochenen Basencharakter, ist leicht löslich in Säuren, bildet mit denselben Salze und ist unlöslich in Alkalien. Oxydationsmittel verwandeln die Leukoverbindung äußerst leicht in den Farbstoff.

In kaltem Wasser ist die Base so gut wie unlöslich, in viel kochendem Wasser löst sie sich dagegen ziemlich leicht; wird eine solche Lösung mit etwas Zinkstaub einige Zeit zum Sieden erhitzt und filtriert, so scheidet sich im Filtrat die Base in ganz weißen Nadeln aus; ein solch reines Produkt färbt sich erst nach längerer Zeit schwach bläulichgrau.

In Alkohol, Benzol, Petroläther, Essigäther und Pyridin ist die Base spielend löslich; in der Kälte ist sie schwer, dagegen in der Wärme leicht löslich in Äther und Ligroïn. Schmelzp. 116°.

Die Base wird neuerdings zur Herstellung eines Oxydationsschwarz empfohlen (D.R.P. 134559).

0,1454 g Substanz gaben 0,0959 g H_2O und 0,3940 g CO_2.
0,1594 g Substanz gaben 0,1055 g H_2O und 0,4334 g CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3$:	Gefunden:	
C	74,0	74,09	74,12 %
H	7,49	7,29	7,32 „.

Salze entstehen am besten durch Vermischen der Komponenten in ätherischer Lösung. Die beständigsten liefern die anorganischen Säuren, während die organischen Säuren Salze geben, die schon beim Liegen an der Luft verharzen.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{17}N_3$, 2HCl.

In die gut gekühlte Lösung der Base in absolutem Äther wird Salzsäuregas eingeleitet. Es scheidet sich ein schwach gelblich gefärbtes Öl ab, das nach einiger Zeit zu deutlich ausgebildeten Nadeln erstarrt. In Alkohol ist das salzsaure Salz selbst in der Kälte leicht löslich; wird eine heiß gesättigte alkoholische Lösung mit Äther bis zum Auftreten

Digitized by Google

einer schwachen Trübung versetzt, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in weißen Nadeln ab.

0,1491 g Substanz gaben 0,1420 g AgCl.
0,1086 g Substanz gaben 0,0996 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3$, 2HCl:	Gefunden:	
HCl	24,33	24,21	24,42 %

Sulfat.

Um das schwefelsaure Salz zu erhalten, wird die Base in Äther gelöst und nun so lange tropfenweise mit einer ätherischen Lösung von Schwefelsäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; man filtriert ab und wäscht den Filterrückstand mit Äther aus; das Auswaschen muß gründlich vorgenommen werden, da sonst das Salz leicht verharzt. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert das Sulfat in schönen silberglänzenden Blättchen.

0,1011 g Substanz gaben 0,0727 g $BaSO_4$.
0,1394 g Substanz gaben 0,1000 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3$, H_2SO_4:	Gefunden:	
H_2SO_4	30,14	30,16	30,12 %

Acetylierung des Dimethyl-p-diamidodiphenylamins.

Durch Behandlung mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid kann das Dimethyl-p-diamidodiphenylamin leicht in ein Triacetylderivat übergeführt werden.

a) Acetylierung mit Eisessig.

5 g der Base werden mit 30 g Eisessig 8 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, dann das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und das gebildete Acetylderivat durch Alkalisieren mit Soda aus der Lösung als graugefärbter Niederschlag abgeschieden. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel heißem Wasser versetzt, daß eine kleine Trübung entsteht. Mit einem Tropfen Alkohol wird diese wieder zum Verschwinden gebracht, die Lösung darauf unter Zusatz von Tierkohle einige Zeit gekocht und filtriert. Im Filtrat scheidet sich der Acetylkörper in Nadeln aus. Durch wiederholte Behandlung werden weiße Nadeln vom Schmelzp. 142° erhalten.

Digitized by Google

b) Acetylierung mit Essigsäureanhydrid.

5 g Base werden mit 20 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, das überschüssige Anhydrid durch Destillation zum größten Teil entfernt und der noch warme Rückstand in Alkohol gelöst. Sodalösung scheidet den Körper als hellbraunes Pulver aus. Die Reinigung geschieht wie oben.

c) Acetylierung mit Acetylchlorid.

Diese Methode liefert qualitativ und quantitativ die besten Resultate. In der Lösung von 2 g Base in 30 ccm Äther werden 6 g Potasche suspendiert und in diese Mischung unter gutem Schütteln tropfenweise 3 g Acetylchlorid (in Äther gelöst) einfließen gelassen. Man erwärmt einige Zeit am Rückflußkühler, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit Äther, dann mit Wasser und kristallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Die Acetylverbindung ist leicht löslich in Säuren, Alkohol, Benzol, Essigäther, Anisol und Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroïn und Alkalien. Die saure Lösung gibt mit Kaliumbichromat keine Blaufärbung.

0,4910 g Subst. verbrauchten 41,72 ccm $^1/_{10}$-norm. NaOH = 0,2504 g CH_3COOH.

0,3747 g Subst. verbrauchten 31,89 ccm $^1/_{10}$-norm. NaOH = 0,1913 g CH_3COOH.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_3$:	Gefunden:	
CH_3COOH	50,98	51,00	51,08 %.

Kondensation der Base mit 1,2,4-Dinitrochlorbenzol.

Die Vereinigung der beiden Körper unter HCl-Austritt erfolgt in Gegenwart eines Neutralisationsmittels ziemlich leicht.

3,4 g der Base, 4 g Dinitrochlorbenzol und 3,5 g Natriumacetat werden in Alkohol gelöst und 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzen. Beim Eingießen in Wasser fällt das Kondensationsprodukt als ein amorpher Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gründlich ausgewaschen wird.

Zur Reinigung wird das Produkt mehrmals aus Benzol-Ligroïn umkristallisiert; man erhält kleine hellgelblich gefärbte

Digitized by Google

Würfel vom Schmelzp. 209°. Diese sind leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Essigäther, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Ligroin.

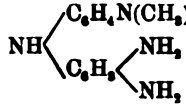
0,1736 g Substanz gaben 27,4 ccm N bei 16° und 734 mm B.
0,1521 g Substanz gaben 28,8 ccm N bei 15,8° und 712 mm B.

	Berechnet für $C_{20}H_{19}O_4N_5$:	Gefunden:	
N	17,81	18,06	18,14 %.

Schwefelfarbstoff. Wird Dimethyl-p-diamidodiphenylamin, ähnlich dem entsprechenden Hydroxylderivat — dem Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylamin — z. B. nach dem Verfahren des D.R.P. 134947 der Schwefelschmelze unterworfen, so tritt keine Farbstoffbildung auf. Die Base löst sich in Schwefelalkali nicht auf, sondern klebt als schwarze, schmierige Masse an den Gefäßwänden und am Rührer.

Die Verhältnisse ändern sich sofort durch einen Zusatz von Phenol. Unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung bildet sich ein Farbstoff, der Baumwolle aus schwefelnatriumhaltigem Bade gelb färbt. Zu dessen Darstellung werden 15 g Phenol und 10 g Schwefel im Ölbad auf 200°—250° erhitzt und langsam mit 5 g Dimethyldiamidodiphenylamin versetzt. Nachdem alles eingetragen, wird bis zum Aufhören der H_2S-Entwicklung weiter erwärmt. Zur Reinigung löst man die Schmelze in Natronlauge, filtriert und fällt im Filtrat den Farbstoff als gelbbraunen, amorphen Niederschlag. Er löst sich in Pyridin, in Essigäther, Aceton und Amylalkohol.

2. Dimethyl-triamido-diphenylamin,



Mit der Darstellung dieser Verbindung bezweckten wir, den Einfluß einer weiteren NH_2-Gruppe im Molekül bei der Schwefelschmelze kennen zu lernen.

Diese Base bildet sich bei der Reduktion des aus Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Phenylendiamin entstehenden Indamins.

Darstellung des Indamins. 56 g p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat werden nach der auf Seite 223 angegebenen

Digitized by Google

Art reduziert; zu der Reduktionsflüssigkeit wird eine möglichst konzentrierte wäßrige Lösung von 32 g Metaphenylendiamin gegeben, die Lösung durch eine Kältemischung auf 0° abgekühlt und nun langsam so lange mit einer Hypochloritlösung versetzt, bis eine filtrierte Probe der zu oxydierenden Flüssigkeit mit einem Tropfen Hypochloritlösung keine stärkere Färbung mehr aufweist. Das Indamin, welches als ein voluminöser blauer Niederschlag ausfällt, wird abfiltriert und mit ammoniakalischem Wasser gründlich ausgewaschen.

Reduktion des Indamins. Das Indamin wird in verdünnter Essigsäure gelöst und zu der Lösung bis zur Entfärbung Zinkstaub gegeben; man filtriert, fällt im Filtrat das Zink durch Schwefelwasserstoff, filtriert wieder und wäscht den Zinksulfidniederschlag auf dem Filter mit verdünnter Essigsäure gründlich aus; im Filtrat wird das Leukindamin durch Soda als fast vollständig weißer Niederschlag gefällt; man filtriert ab und wäscht den Filterrückstand so lange mit Wasser, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert.

Die Reduktion kann auch durch Schwefelwasserstoff allein ausgeführt werden. Zu diesem Zwecke wird das abfiltrierte und gut gewaschene Indamin in Essigsäure gelöst und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis dieselbe nur noch schwach rötlichbraun gefärbt ist. Im Filtrat fällt man die Base durch Soda aus.

Diese Art der Reduktion liefert allerdings keinen so reinen Leukokörper; zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen ist er jedoch ohne weiteres zu gebrauchen.

Eigenschaften. Das Dimethyl-triamido-diphenylamin hat die unangenehme Eigenschaft, sich in viel stärkerem Maße an der Luft zu oxydieren, als das Dimethyl-diamidodiphenylamin; schon auf der Nutsche färbt es sich intensiv blau.

Die Base ist äußerst schwer kristallisiert zu erhalten; annähernd farblose Kristalle konnten überhaupt nur erhalten werden, wenn die Kristallisation bei vollständigem Luftabschluß vorgenommen wurde. Am besten wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; um während der Kristallisation und beim nachherigen Filtrieren die Luft möglichst fern zu halten, wurden diese Operationen in einem besonderen Apparat vorgenommen.

Digitized by Google

Man erhält schwach rötlich gefärbte Kristalle, die sich beim Trocknen rasch wieder dunkelblau färben.

Aschenfreie Produkte können leicht erhalten werden, indem man die Base mehrmals aus Chloroform-Ligroïn umfällt.

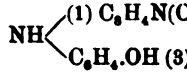
Das Dimethyl-triamidodiphenylamin ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Aceton, Chloroform und Essigäther; schwer löslich ist die Base in Ligroïn; sie schmilzt zwischen 70°—75°.

0,1345 g Substanz gaben 27,6 ccm N bei 16,5° und 724 mm B.
0,1269 g Substanz gaben 26,1 ccm N bei 15,5° und 728 mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}N_4$:	Gefunden:	
N	23,14	23,05	23,34 %

Schwefelfarbstoff. Wie das Dimethyl-p-amidodiphenylamin, so gibt auch diese Base in der Schwefelschmelze bei Anwesenheit von Phenol einen Farbstoff, der die Baumwolle in dunklen, grünschwarzen Tönen anfärbt.

3. Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin,



Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Resorcin auf Dimethyl-p-phenylendiamin.[1]) Der Ersatz der einen Hydroxylgruppe im Resorcin durch den Rest des Anilinderivates erfolgt sehr leicht und rasch, während die zweite Hydroxylgruppe so gut wie gar nicht in Reaktion tritt.

Die Kondensation wird am besten folgendermaßen ausgeführt:

Gleiche Teile Dimethyl-p-phenylendiamin und Resorcin werden im Ölbad in einer Kohlensäure-Atmosphäre auf 200° erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen; ist dies erreicht, so wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, die erstarrte krümlige Masse mit Wasser ausgewaschen, zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, von den harzigen Produkten abfiltriert und das Filtrat mit Soda alkalisch gemacht. Die Base fällt dadurch als rein weißer amorpher Niederschlag aus; man filtriert ab und wäscht den Filterrückstand mit Wasser aus.

[1]) D.R.P. Nr. 74196 (Berliner A.-G. f. A.).

Digitized by Google

Versuche, das Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin auch aus Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Nitrochlorbenzol darzustellen, hatten keinen Erfolg; sie bestätigten somit die Regel von Julius, nach welcher nur ortho- und para-Chlornitrobenzole, nicht aber die entsprechenden Metaderivate sich mit Aminen unter Salzsäureaustritt kondensieren.

Eigenschaften. Das Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin hat sowohl basische als saure Eigenschaften; es ist leicht löslich in Säuren, dagegen unlöslich in schwachen Alkalien, wie Natriumkarbonat; in starken Alkalien, z. B. in Natronlauge, ist die Verbindung löslich. Aus einer 10%igen Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz beim Schütteln in silberglänzenden, mikroskopisch kleinen Nadeln aus, die in Wasser spielend löslich sind.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther und Anisol, schwieriger in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin, sowie in kaltem Wasser; in heißem Wasser ist der Körper beträchtlich löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in Blättchen, die grau gefärbt sind und schwachen Metallglanz besitzen. Schmelzp. 99°.

Die Eigenschaften stimmen mit den im Patent angegebenen überein.

0,1047 g Substanz gaben 13,4 ccm N bei 20,5° und 714,1 mm B.
0,1151 g Substanz gaben 14,7 ccm N bei 20° und 714,0 mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O$:	Gefunden:	
N	12,28	12,4	12,35 %.

Salze. Chlorhydrat $C_{14}H_{16}N_2O,HCl$.

2,2 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin, in möglichst wenig Alkohol gelöst, werden mit 0,85 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 versetzt; nach einiger Zeit kristallisiert das salzsaure Salz in schwach rötlichgefärbten Nadeln aus. Zur Reinigung wird es aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; man erhält weiße Nadeln vom Schmelzp. 207°.

0,2658 g Substanz gaben 0,1455 g AgCl.
0,3188 g Substanz gaben 0,1745 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O$, HCl:	Gefunden:	
HCl	13,79	13,92	13,88 %.

Digitized by Google

Sulfat $(C_{14}H_{16}N_2O)_2, H_2SO_4$.

Die ätherische Lösung der Base wird so lange mit einer ätherischen Schwefelsäurelösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, man filtriert rasch ab und wäscht den Filterrückstand mit Äther gut aus. Zur Reinigung wird aus Alkoholäther umkristallisiert; man erhält weiße prismenförmige Kristalle vom Schmelzp. 193°.

0,5024 g Substanz gaben 0,2100 g $BaSO_4$.
0,3074 g Substanz gaben 0,1300 g $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_{16}N_2O)_2.H_2SO_4$:	Gefunden:	
H_2SO_4	17,68	17,57	17,76 %

Acetylierung des Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamins. Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin reagiert sowohl mit Essigsäureanhydrid als auch mit Acetylchlorid unter Bildung eines Diacetylderivates. Die Bildung eines Monoacetylderivates konnte, selbst bei Anwendung geringer Mengen an Acetylierungsmitteln, nicht beobachtet werden.

Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid. 5 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin werden mit 20 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang auf dem Sandbade unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Zur Isolierung des Acetylkörpers empfiehlt es sich, das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Destillation zu entfernen, den Rückstand im Alkohol zu lösen, und diese Lösung in verdünnte Sodalösung einzugießen; dadurch werden die letzten Spuren an Anhydrid weggeschafft und das Acetylprodukt fällt in fester Form als braunes Pulver aus; man filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn auf dem Filter mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus.

Die Acetylierung mittels Acetylchlorid liefert ein viel reineres Rohprodukt in besseren Ausbeuten. Es wurde nach dem von Claisen[1]) vorgeschlagenen Verfahren gearbeitet.

2 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin werden in der 10fachen Menge Äther gelöst und in dieser Lösung 4,0 g fein pulverisierte kalzinierte Pottasche suspendiert. Zu dieser Mischung läßt man tropfenweise 3 g Acetylchlorid, gelöst in der 4fachen

[1]) Ber. 27, 3182.

Digitized by Google

Menge Äther, zufließen. Ist alles Acetylchlorid zugesetzt, so wird noch eine Stunde lang unter gutem Schütteln im Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt; dann wird der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Alkohol ausgelaugt; die anorganischen Salze bleiben ungelöst; man filtriert und gießt das Filtrat in schwach alkalisches Wasser; das Acetyldimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin scheidet sich als weißer, flockiger Niederschlag ab; dieser wird auf der Nutsche mit destilliertem Wasser gründlich ausgewaschen.

Die Ausbeute entspricht nahezu den Forderungen der Theorie.

Das Rohprodukt wird in beiden Fällen durch Kristallisation aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt; man erhält weiße Nadeln.

Eigenschaften. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigäther, Aceton und Anisol; in der Kälte schwer, dagegen in der Wärme leicht löslich in Ligroïn. Schmelzp. 101°.

0,5198 g Substanz verbrauchten 33,52 ccm $^1/_{10}$-norm. NaOH = 0,2011 g Essigsäure.

0,5717 g Substanz verbrauchten 36,86 ccm $^1/_{10}$-norm. NaOH = 0,2212 g Essigsäure.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_3N_2$:	Gefunden:	
Essigsäure	38,46	38,68	38,64 %.

Benzoylierung. Durch Erhitzen des Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamins mit Benzoylchlorid allein, oder der in Äther gelösten Substanz mit Pottasche und Benzoylchlorid, entsteht das Dibenzoylderivat.

5 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin werden mit 15 g Benzoylchlorid 3—4 Stunden lang im Ölbad am Rückflußkühler auf 140°—150° erwärmt. Darauf wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und so lange mit schwach alkalischem Wasser ausgekocht, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, darauf das zurückbleibende schwarze Öl in Alkohol gelöst und die Lösung in verdünnte Natronlauge eingegossen; das Benzoylderivat scheidet sich in hellbraunen Flocken ab. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Oder: 2,2 g Di-

Digitized by Google

methyl-p-amido-m-oxydiphenylamin werden in 50 ccm Äther gelöst und in dieser Lösung 2,5 g fein pulverisierte, kalzinierte Pottasche suspendiert. Zu der Mischung läßt man tropfenweise eine Lösung von 4 g Benzoylchlorid in Äther zufließen, man bemerkt sofort eine flockige Ausscheidung des in Äther schwer löslichen Benzoylderivates. Ist alles Benzoylchlorid zugegeben, so wird noch 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung und heftigem Schütteln erwärmt. Um das Benzoylderivat zu isolieren, wird nach dem Abdestillieren des Äthers gleich verfahren wie im vorhergehenden Fall.

Das neue Derivat ist leicht löslich in Benzol, Essigäther, Aceton und Anisol, in der Kälte schwer, dagegen in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Toluol und Petroläther, unlöslich in Äther, Ligroïn, Säuren und Alkalien.

Kristallisiert konnte die Verbindung nicht erhalten werden; zur Erzielung eines analysrenreinen Materials wurde das Produkt mehrmals aus Benzol-Ligroïn ausgefällt. Schmelzp. 112°.

0,2516 g Substanz gaben 13,8 ccm N bei 17,0° und 726,6 mm B.
0,2767 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 17,0° und 726,0 mm B.

	Berechnet für $C_{28}H_{26}N_2O_3$:	Gefunden:	
N	6,42	6,31	6,26 %.

Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl. Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf das Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin entstehen gut ausgebildete Anlagerungsprodukte. Zur Darstellung wird z. B. die Lösung von 2 g Base in Methylalkohol und 3 g Jodmethyl und 1 g NaOH 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt, dann zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und filtriert; beim Erkalten scheiden sich im Filtrat rötlichgefärbte Nadeln aus. Zur Reinigung wird so lange aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, bis das Produkt rein weiß ist. Schmelzp. 199,5°—200°.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alohol, Petroläther, Pyridin und kochendem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroïn, Toluol und Xylol.

0,2220 g Substanz gaben 0,1415 g AgJ.
0,2961 g Substanz gaben 0,1886 g AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O$, CH_3J:	Gefunden:	
J	34,26	34,41	34,48 %.

Digitized by Google

Ähnlich wird das Äthylderivat dargestellt.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Petroläther und kochendem Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Essigäther und Toluol, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Schmelzp. 180°.

0,1920 g Substanz gaben 0,1185 g AgJ.
0,2418 g Substanz gaben 0,1480 g AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O$, C_2H_5J:	Gefunden:	
J	33,20	33,28	33,08 %

Einwirkung von Salpetriger Säure auf Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin. Das Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin gibt durch Behandeln mit salpetriger Säure, ähnlich dem Diphenylamin, ein Nitrosamin.

2,28 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin werden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 0,85 ccm HCl vom spezifischen Gewicht 1,19 versetzt. Zu dieser Lösung, welche durch Einstellen in eine Kältemischung auf —5° abgekühlt wird, gibt man unter fortwährendem Rühren tropfenweise eine Lösung von 0,69 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst schön blau, wird dann grünlichblau und zuletzt braunrot. Ist alles Nitrit zugefügt, so läßt man noch eine Stunde lang in der Kältemischung stehen; das Nitrosamin scheidet sich in Form von feinen Nadeln aus; dieselben werden abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Getrocknet stellt das Produkt ein braunes Kristallpulver dar. Ausbeute: 2,3 g. Zur Reinigung wird die Verbindung am besten aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, man erhält bräunlich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 125°–126°.

Das Nitrosamin ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Petroläther, dagegen unlöslich in Benzol, Äther, Ligroïn und in Alkalien.

0,1388 g Substanz gaben 20,2 ccm N bei 22,3° und 722,8 mm B.
0,1619 g Substanz gaben 24,6 ccm N bei 21,5° und 719,5 mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O_2$:	Gefunden:	
N	16,34	16,10	16,30 %

Durch Umlagerung geht das Nitrosamin in die p-Nitrosoverbindung über.

Digitized by Google

1 T. Nitrosamin wird in 6 T. Alkohol gelöst; durch eine Kältemischung wird diese Lösung unter 0° abgekühlt, und allmählig unter Umrühren mit dem gleichen Volumen gesättigter alkoholischer Salzsäure versetzt, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen soll. Die Farbe der ursprünglich braunen Lösung schlägt zuerst in Grünblau und dann in Dunkelbraun um. Ist alle Salzsäure zugegeben, so wird 1—2 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen. Zur Abscheidung des Nitrosokörpers wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit Ammoniak oder Soda schwach alkalisch gemacht, er fällt als voluminöser amorpher Niederschlag aus. Durch Absaugen wird der größte Teil der Mutterlauge entfernt, der Rückstand bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen, gepreßt und getrocknet. Das so erhaltene p-Nitrosodimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin stellt ein dunkelrotbraunes amorphes Pulver dar. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Toluol erhält man rotbraune Nadeln vom Schmelzp. 164°.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Chloroform und Petroläther, wenig löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroïn, leicht löslich mit gelbrauner Farbe in Alkalien.

0,1450 g Substanz gaben 21,00 ccm N bei 16° und 718 mm B.
0,1022 g Substanz gaben 15,10 ccm N bei 17,5° und 716,5 mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O_2$:	Gefunden:	
N	16,84	16,22	16,28 %.

Durch Reduktion, am besten mit Schwefelammonium (oder Zink und Essigsäure), geht der Körper in das entsprechende Amin über.

5 g Nitrosoverbindung werden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 10 ccm wäßrigem Ammoniak versetzt. In diese Lösung leitet man unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, erwärmt dann auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung im Schwefelwasserstoffstrom, bis die ursprünglich dunkel rotbraune Farbe der Lösung einer hell braungelben Platz gemacht hat. Nun wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, wodurch das Reduktionsprodukt in graublauen Flocken ausfällt, die auf einem Filter gesammelt und gewaschen werden. Zur Reinigung empfiehlt sich Umkristalli-

Digitized by Google

sieren aus Alkohol-Wasser oder Benzol. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Petroläther, Aceton, Essigäther und Anisol, wenig in warmem Wasser und Äther, unlöslich in Ligroïn; an der Luft tritt rasch Dunkelfärbung ein. Oxydationsmittel erzeugen in der sauren Lösung eine tiefblaue Färbung.

0,1130 g Substanz gaben 18 ccm N bei 17,0° und 726 mm B.
0,1852 g Substanz gaben 21 ccm N bei 16,1° und 722,5 mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3O$:	Gefunden:	
N	17,28	17,65	17,38 %.

Mit p-Nitrobenzylcyanid liefert das p-Nitrosodimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin ein Azomethinderivat, das in rothbraunen Nadeln kristallisiert und bei 213°—214° schmilzt.

0,1280 g Substanz gaben 19,5 ccm N bei 15° und 723 mm B.
0,1600 g Substanz gaben 24,4 ccm N bei 16° und 732,5 mm B.

	Berechnet für $C_{28}H_{19}N_5O_3$:	Gefunden:	
N	17,45	17,11	17,37 %.

Farbstoffe des p-Nitrosokörpers. Das p-Nitrosodimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin reagiert einerseits mit Aminen, anderseits mit Phenolen unter Bildung von Oxazinfarbstoffen; mit Diphenylamin entsteht ein blauer, mit β-Naphtol ein stumpfblauer und mit Dimethyl-m-amidophenol ein rein blauer Farbstoff.

Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin. Je nach den zur Reaktion gelangenden Aldehydmengen entstehen Derivate des Amidobenzylalkohols oder des Diphenylmethans.

Dimethyl-p-amidophenylamido-m-oxybenzylalkohol, $(CH_3)_2.N.C_6H_4.NH.C_6H_3(OH)CH_2.OH$.

Die Lösung von 2,28 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin und 0,9 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in 15 ccm Alkohol läßt man langsam in eine Mischung von 0,8 ccm 40prozent. Formaldehydlösung und 8 ccm Alkohol einfließen. Das salzsaure Salz des Amidobenzylalkohols fällt als brauner amorpher Niederschlag aus. Zur Darstellung der freien Base wird dasselbe mit verdünntem alkoholischem Ammoniak dige-

Digitized by Google

riert, filtriert, und der Filterrückstand so lange mit Alkohol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr nach Ammoniak riecht; man erhält so ein braun gefärbtes amorphes Produkt. Zur Reinigung wird die Verbindung in Pyridin gelöst und mit Benzol wieder ausgefällt; auf diese Weise wird der Amidobenzylalkohol in Form eines nur noch schwach hellgelb gefärbten Pulvers erhalten.

Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pyridin, so gut wie unlöslich; in konzentrierter Schwefelsäure ist er mit brauner Farbe löslich; er läßt sich auf 360° erhitzen, ohne zu schmelzen.

0,3086 g Substanz gaben 29,6 ccm N bei 15,5° und 722,0 mm B.
0,2513 g Substanz gaben 24,5 ccm N bei 17,0° und 728,2 mm B.
0,2120 g Substanz gaben 0,5423 g CO_2 und 0,1332 g H_2O.
0,2310 g Substanz gaben 0,5914 g CO_2 und 0,1457 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:	
C	69,76	69,81	69,84 %
H	6,97	7,02	7,01 „
N	10,85	10,81	10,90 „.

Tetramethyl-p-diamido-p-diphenyl-p-diamido-m-dioxydiphenylmethan,

$CH_3.[C_6H_3(OH).NH.C_6H_4N(CH_3)_2]_2$.

Dieser Körper kann direkt, oder aus dem vorstehend erwähnten Amidobenzylalkohol gewonnen werden. Z. B. wird zu einer Lösung von 4,5 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin (2 Mol.) in 50 ccm Alkohol mit 2 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.) unter Umrühren einer Lösung von 0,8 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung langsam zufließen gelassen. Die Flüssigkeit erwärmt sich gelinde; auf dem Wasserbad wird noch solange auf ca. 40°—50° erhitzt, bis der Formaldehydgeruch verschwunden ist. Ein Teil des Diphenylmethankörpers fällt als salzsaures Salz direkt aus, der größte Teil aber bleibt gelöst; man filtriert; die klare alkoholische Lösung wird mit Ammonkarbonat alkalisch gemacht und dann in Wasser gegossen, die freie Diphenylmethanbase fällt dadurch als voluminöser hellgrauer Niederschlag, der filtriert und solange mit Wasser ausgewaschen wird, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Das direkt ausgeschiedene salzsaure

Digitized by Google

Salz wird in Wasser gelöst und aus der Lösung mit Ammonkarbonat die Base in Freiheit gesetzt.

Das auf diese Art erhaltene Diphenylmethanderivat stellt im rohen Zustand ein schwach graugrün gefärbtes amorphes Pulver dar; zur Reinigung wird dasselbe einigemal in Benzol gelöst und mit Ligroïn wieder ausgefällt; man erhält so ein nur noch schwach gelblich gefärbtes Produkt. Dieses ist in der Kälte leicht löslich in Chloroform, Aceton und Pyridin, in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Petroläther und Essigäther, unlöslich in Äther und Ligroïn.

Schmelzp. 150° (nicht scharf, sintert schon vorher).

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Methanbase mit rötlichbrauner Farbe; wird diese Lösung einige Zeit im Wasserbad erhitzt, dann in Wasser gegossen und mit Ferrichlorid oxydiert, so entsteht eine prachtvoll rote Färbung.

Wird die Base in saurer Lösung mit tertiären Aminen zusammen oxydiert, so entstehen Triphenylmethanfarbstoffe; mit Dimethylanilin z. B. bildet sich ein grüner Farbstoff.

0,1626 g Substanz gaben 17,5 ccm N bei 15° und 729,0 mm B.
0,1601 g Substanz gaben 17,1 ccm N bei 16° und 726,0 mm B.
0,1211 g Substanz gaben 0,3329 g CO_2 und 0,0756 g H_2O.
0,1311 g Substanz gaben 0,3571 g CO_2 und 0,0801 g H_2O.

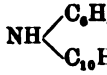
	Berechnet für $C_{29}H_{33}O_2N_4$:	Gefunden:	
C	74,35	74,42	74,34 %
H	6,83	6,90	6,80 „
N	11,96	12,08	12,02 „.

Schwefelfarbstoff. 25 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin werden im Verlauf einer Stunde in das auf 120° bis 130° erwärmte Gemisch von 50 g Schwefelnatrium, 12,5 g Schwefel und 20 ccm Wasser eingetragen. Man hält die Temperatur unter Rühren ca. 24 Stunden lang auf 120° bis 130°. Das verdampfende Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Versuche, den Farbstoff aus dem Reaktionsprodukt in reiner Form zu isolieren, hatten keinen Erfolg.

Der Farbstoff färbt Baumwolle in grünen bis grünblauen Tönen an.

Digitized by Google

4. p-Dimethylanilino-7-oxynaphtalin,



Das 2-p-Dimethylanilino-7-oxynaphtalin, welches in der Literatur noch nicht beschrieben ist, entsteht durch Kondensation von 2,7-Dioxynaphtalin mit Dimethyl-p-phenylendiamin; es tritt nur die eine Hydroxylgruppe in Reaktion, die andere bleibt unangegriffen. Es wird derselbe Körper erhalten, gleichgültig, ob 1 Mol. 2,7-Dioxynaphtalin mit 1 oder mit 2 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin zusammenwirkt.

Bei der Darstellung wird zweckmäßig folgendermaßen verfahren:

10 g 7-Dioxynaphtalin werden in einem weiten reagensglasartigen Gefäß zum Schmelzen gebracht, und dann nach und nach in kleinen Portionen 6 g Dimethyl-p-phenylendiamin in flüssiger Form eingetragen; die Schmelze wird etwa 3 bis 4 Stunden lang auf 180° erhitzt; nach dieser Zeit hat die Wasserdampfentwicklung zum größten Teil aufgehört, ein Zeichen, daß die Kondensation beendet ist. Während des Erhitzens leitet man vorteilhaft einen Kohlensäurestrom durch das Schmelzgefäß, um einer Oxydation des Dimethyl-p-phenylendiamins möglichst vorzubeugen. Zur Aufarbeitung der Schmelze können nun folgende zwei Wege eingeschlagen werden:

1. Die flüssige Schmelze wird in kaltes Wasser gegossen, dieselbe erstarrt zu einer dunkelbraunen krümligen Masse, man filtriert ab und trocknet gut. Das trockene Rohprodukt wird nun fein pulverisiert und mit verdünnter Salzsäure digeriert; unverändertes 2,7-Dioxynaphtalin, sowie harzige Nebenprodukte bleiben ungelöst, währenddem die Base in Lösung geht; man filtriert ab und setzt zum Filtrat so lange verdünnte Sodalösung, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert; die Base fällt als schwach graugefärbter amorpher Niederschlag aus; man filtriert ab und wäscht den Filterrückstand mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus.

2. Die noch warme Schmelze wird mit Alkohol übergossen; man filtriert und gießt das Filtrat in verdünnte Sodalösung; die Base fällt aus, währenddem noch vorhandenes

Digitized by Google

2,7-Dioxynaphtalin gelöst bleibt; der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gründlich ausgewaschen.

In beiden Fällen wird das 2-p-Dimethylanilino-7-oxynaphtalin in Form eines schwach graugefärbten Pulvers erhalten; zur Reinigung wird es mehrmals aus Alkohol-Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; man gewinnt so fast weiße Blättchen vom Schmelzp. 126°—127°.

Eigenschaften. Die Verbindung besitzt sowohl basischen als sauren Charakter; sie löst sich glatt in Natronlauge, ist in verdünnten Säuren leicht löslich und wird aus der sauren Lösung durch Soda wieder ausgefällt. In saurer Lösung entsteht mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Methylalkohol, Aceton und Essigäther, schwerer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroïn.

0,0882 g Substanz gaben 7,00 ccm N bei 0° und 760 mm B.
0,1546 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 17° und 724 mm B.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}ON_2$:	Gefunden:	
N	10,07	10,00	10,25 %.

Acetylierung des p-Dimethylanilino-7-oxynaphtalins. Das p-Dimethylanilino-7-oxynaphtalin reagiert sowohl mit Acetylchlorid, als auch mit Essigsäureanhydrid, es entstehen aber zwei von einander gänzlich verschiedene Körper. Während Acetylchlorid glatt ein Diacetylderivat liefert, tritt bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid Spaltung ein; durch mehrfaches Umkristallisieren des mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Reaktionsproduktes bildet sich nämlich immer das bereits bekannte Diacetylderivat des 2,7-Dioxynaphtalins.

Acetylierung mittels Acetylchlorid. 2,5 g gut getrocknete Base werden in 50 g Äther gelöst und mit 5 g fein pulverisierter Pottasche versetzt; unter Umrühren läßt man tropfenweise 2,5 g Acetylchlorid, gelöst in 20 ccm Äther, zufließen; jeder Tropfen Acetylchlorid bewirkt eine weiße Ausscheidung des in Äther schwer löslichen Acetylderivates. Ist alles Acetylchlorid zugegeben, so wird noch so lange unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch des Acetylchlorides verschwunden ist; ist dies der Fall, so läßt man erkalten, filtriert ab und wäscht den Filterrück-

Digitized by Google

stand mit Wasser gründlich aus. Es hinterbleibt ein schwach grauweiß gefärbtes Produkt, welches durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt wird; man erhält auf diese Weise das Diacetyl-p-dimethylanilino-7-oxynaphtalin in Form weißer Nädelchen vom Schmelzp. 100°.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Aceton und Methylalkohol, schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroïn.

0,2259 g verbrauchten 12,43 ccm $^1/_{10}$-norm. NaOH.
0,4322 g verbrauchten 24,00 ccm $^1/_{10}$-norm. NaOH.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2O_6$:	Gefunden:	
CH_3COOH	33,24	33,00	33,32 %

Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid. Die Base wird in Essigsäureanhydrid gelöst und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Bei Anwendung größerer Mengen Anhydrid wird der größte Teil desselben durch Destillation entfernt, das zurückbleibende Reaktionsprodukt mit Alkohol aufgenommen und diese Lösung in schwach alkalisches Wasser gegossen; es fällt ein brauner amorpher Niederschlag aus, welcher abfiltriert und mit reinem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen wird.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt mehrmals aus Alkohol-Wasser, unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; es werden schließlich ganz weiße Blättchen vom Schmelzp. 130° erhalten.

Der Schmelzpunkt stimmt genau mit demjenigen von Weber[1]) für die Diacetylverbindung des 2,7-Dioxynaphtalins angegebenen überein; die Acetylbestimmungen stimmen ebenfalls auf dieses Derivat.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Eidg. Polytechnikums, den 6. Februar 1904.

[1]) Ber. 14, 2206.

Digitized by Google

Über die $\alpha\alpha'$-Lutidin-$\beta\beta'$-dikarbonsäure;

von

E. Mohr und W. Schneider.

Während der Diäthylester der $\alpha\alpha'$-Lutidin-$\beta\beta'$-dikarbonsäure schon häufig dargestellt und untersucht ist, liegen über die Säure selbst bisher nur wenige Angaben vor. Engelmann[1]) gibt an, daß sie mit einem halben Molekül Kristallwasser kristallisiert (zwei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen, keine Stickstoffbestimmung); Weber[2]) gibt nur den Schmelzp. (316°) an; Schiff und Prosio[3]) teilen eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung mit, die auf die Formel der kristallwasserfreien Säure stimmt; Weiss[4]) scheint die Lutidindikarbonsäure nicht analysiert zu haben. Da wir anläßlich einiger Versuchsreihen, die bereits zum Teil veröffentlicht sind[5]), größere Mengen Lutidindikarbonsäureesters in Händen hatten, haben wir die Säure nochmals untersucht; dieselbe kristallisiert ohne Kristallwasser.

Dihydrolutidindikarbonsäureester wurde nach der bewährten Vorschrift von Knövenagel und Klages[6]) aus Formaldehyd, Acetessigester, [Diäthylamin] und Ammoniak bereitet. In 500 g Acetessigester, der auf $-15°$ bis $-18°$ abgekühlt war, wurde im Lauf von 20—25 Minuten eine Lösung von 4,0 g Diäthylamin in 8,0 g Alkohol in etwa 10 Portionen eingetragen; das Gemisch stand dann noch 6 Stunden lang im Kältegemisch und dann etwa 40 Stunden lang bei Zimmertemperatur. Es erwies sich notwendig, die Mischung mindestens während der ersten zwei Stunden in dauernder Bewegung zu erhalten, da

---

[1]) Ann. Chem. 231, 52 (1885).

[2]) Das. 241, 31 (1887).

[3]) Gazz. chim. 25, [2] 78 (1895).

[4]) Ber. 19, 1807 (1886).

[5]) Ber. 33, 1114 (1900). Mohr, Habilitationsschrift, Heidelberg 1900; Schneider, Dissert., Heidelberg 1903; Amos, Dissert., Heidelberg 1902.

[6]) Ann. Chem. 281, 94 (1894).

Digitized by Google

sonst die Temperatur in der ruhenden Flüssigkeit trotz Kühlung mit Kältemischung schnell auf 30° und noch höher steigen kann.

Die nur sehr schwach gelblich gefärbte Esterschicht wurde von der alkalisch reagierenden wäßrigen Schicht getrennt, mit dem gleichen Volumen käuflichem, absolutem Alkohol versetzt und unter Kühlung mit Eiswasser mit Ammoniak gesättigt, wobei die Lösung sich zitronengelb färbte und eine kleine Menge gelber Flocken (Dihydrolutidindikarbonsäureester) abschied. Nach zweitägigem Stehen wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, so daß der Rückstand beim Erkalten zu einem dicken, gelben Kristallbrei erstarrte. Mit den ersten Anteilen des überdestillierenden Alkohols ging eine farblose, leichtflüchtige Substanz von hervorragendem Kristallisationsvermögen [1]) mit über, und zwar in solchen Mengen, daß der Kühler durch die eisblumenartigen Kristalle verstopft wurde. Der gelbe Kristallbrei durch Absaugen von der alkoholischen Mutterlauge möglichst befreit, mit wenig Alkohol in der Reibschale zu einem dicken Brei angerieben, abfiltriert und auf Ton an der Luft getrocknet (Schmelzp. 175°—180°). Die alkoholischen Mutterlaugen hinterließen beim Eindampfen einen zähen, orangegelben Sirup, der mit viel Äther verrieben, noch eine kleine Menge Dihydrolutidindikarbonsäureester abschied; diese Aufarbeitung der alkoholischen Mutterlaugen ist jedoch wegen der geringen Ausbeute unpraktisch.

Das Rohprodukt ist für die Darstellung von Lutidindikarbonsäureester rein genug. Ausbeute an erstem Produkt 80 % der Theorie, an zweitem Produkt (mit Äther aus der alkoholischen Mutterlauge gefällt) 3 % der Theorie; 100 g siedender Alkohol (93 Gewichtsprozente Alkohol enthaltend) löst etwa 12,1 g Dihydrolutidindikarbonsäureester, bei Zimmertemperatur etwa nur 1,9 g. Eine aus Alkohol umkristallisierte Probe zeigte bei sehr langsamem Erwärmen zwischen 160° und 175° deutliches Erweichen und ziemlich unscharfes Schmelzen zwischen 176° und 182° (unkorr.).

Die Oxydation des Dihydrolutidindikarbonsäureesters zu Lutidindikarbonsäureester wurde sowohl mit den aus Salpeter-

[1]) Wahrscheinlich Ammoniumkarbaminat.

Digitized by Google

säure ($D = 1{,}3$) und Arsentrioxyd entwickelten braunen Dämpfen, als auch in verdünnt mineralsaurer Lösung mit Salpetersäure ausgeführt. Erstere Methode eignet sich mehr für die Verarbeitung großer Substanzmengen (100 g bis 250 g), letztere für kleinere.

Oxydation mit Stickoxyden.

Ein Kolben von 2,5 l Inhalt, der in einem Wasserbade steht, wird mit 250 g fein zerriebenem, lufttrockenem Dihydrolutidindikarbonsäureester und 1250 ccm Alkohol (93 Gewichtsprozente Alkohol enthaltend) beschickt und in diese Suspension ein lebhafter Strom von Stickstofftrioxyd eingeleitet; ein Rührer erhält die Suspension in fortwährender Bewegung; die Temperatur des Wasserbades wird so reguliert, daß die Suspension etwa 40° warm ist (bei Zimmertemperatur verläuft die Oxydation zu langsam). $2^1/_2$—3 Stunden nach Beginn des Versuchs ist der Dihydroester vollkommen gelöst (zitronengelbe Lösung), doch muß man Stickstofftrioxyd etwa noch $1^1/_2$ bis 2 Stunden länger einleiten, um die Reaktion zu beendigen. Die Farbe der Lösung ist schließlich orangegelb. Die Oxydation dauert im ganzen bei 100 g Ester etwa $2^1/_2$ Stunden, bei 250 g 4—6 Stunden. Die Methode bedarf der Verbesserung; wahrscheinlich ist ein Rückflußkühler sehr zweckmäßig. Das Ende der Oxydation scharf zu erkennen, ist manchmal nicht ganz leicht; solange zwar noch erhebliche Mengen unveränderten Dihydroesters vorhanden sind, bleibt in einer mit Wasser auf das zehnfache Volumen verdünnten Probe der alkoholischen Esterlösung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure der Dihydroester als flockiger, zitronengelber Niederschlag ungelöst zurück; wenn jedoch nur noch wenig oder gar kein Dihydroester mehr vorhanden ist, kommt es gelegentlich vor, daß die mit Wasser verdünnte Probe der alkoholischen Esterlösung sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure nicht vollkommen klärt; es bleiben dann geringe Mengen einer harzigen, gelbbraunen Substanz ungelöst zurück. Es scheint also, daß bei der oben beschriebenen Versuchsanordnung neben Lutidinkarbonsäureester noch geringe Mengen von Zersetzungsprodukten entstehen, die sich in verdünnter,

Digitized by Google

wäßriger Salzsäure nicht lösen und so die Kontrolle des Reaktionsverlaufs erschweren.

Nach beendigter Oxydation gießt man die alkoholische Lösung des Lutidindikarbonsäureesters unter Umrühren in etwa das zehnfache Volumen Wasser und setzt wäßriges Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu; der teils körnig, teils flockig abgeschiedene, schwach gelblich gefärbte Ester wird abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und 12—24 Stunden lang auf Ton an der Luft getrocknet.

Ausbeute an trockenem Ester (einmal im Vakuum destilliert) 76 %—80 % der Theorie.

Oxydation mit 20—25-prozent. Salpetersäure.

Auf 1 Mol. Dihydroester wurde zur Oxydation 1 Mol. Salpetersäure verwendet. Ein mäßiger Überschuß (etwa 10 %) an Salpetersäure oder Zusatz eines Moleküls Schwefelsäure erweist sich als sehr nützlich, insbesondere hinsichtlich der Qualität des Oxydationsproduktes. Der Dihydroester wird mit der Salpetersäure übergossen und schwach erwärmt. Unter heftigem Aufblähen und starkem Schäumen vollzieht sich die Oxydation; daher empfiehlt es sich, das Reaktionsgemisch fortwährend zu schütteln. Am Ende der Reaktion erwärmt man vorsichtig so lange, bis man eine klare rotbraune Lösung erhält. Die ganze Reaktion verläuft, je nach den Umständen, in 5—30 Minuten. Erhitzt man im Anfang zu stark, so tritt die Reaktion so plötzlich und so heftig ein, daß infolge des starken Schäumens ein erheblicher Teil des Reaktionsgemisches aus dem Kolben herausgeschleudert wird. Es ist deshalb ratsam, in geräumigen Gefäßen zu arbeiten. Andererseits hat eine zu schnelle Oxydation eine schlechtere Ausbeute zur Folge, und schließlich wird dabei die Farbe des Oxydationsgemisches immer gelb, während man bei vorsichtiger Oxydation ein nahezu farbloses Produkt erhält. Nach den vorliegenden Versuchen erwies es sich als zweckmäßig, die Reaktionsflüssigkeit in mindestens die $2^1/_2$-fache Gewichtsmenge Eiswasser einzugießen und dann allmählich unter gutem Umrühren mit Ammoniak zu übersättigen.

Bei Versuchen mit 20 g bis 100 g Dihydroester wurden Ausbeuten von 70 %—90 % der Theorie an rohem, trockenem

Digitized by Google

Lutidindikarbonsäureester erzielt. Den so dargestellten rohen Ester vor der Vakuumdestillation bei Zimmertemperatur im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen, ist viel zu zeitraubend. Man verfährt daher zweckmäßig folgendermaßen: in einen Destillationskolben mit angeschmolzener eiförmiger Vorlage trägt man so viel rohen, lufttrockenen Lutidindikarbonsäureester ein, daß letzterer nach dem Schmelzen das Gefäß etwa zur Hälfte füllt. Dann setzt man die Anschützsche Kapillare mit kurzem Thermometer ein, stellt den Kolben in ein etwa 75° warmes Wasserbad, indem man ihn so neigt, daß das Überspritzen von Substanz in die Vorlage unmöglich ist, und evakuiert allmählich. Das in dem geschmolzenen Ester enthaltene Wasser wird auf diese Weise in höchstens 15 Minuten vollkommen ausgetrieben, ohne daß der Ester in merklicher Menge verseift wird. Dann stellt man den Kolben wieder aufrecht und destilliert den Ester unter Anwendung eines Luftbades im Vakuum über; meist destilliert der Ester innerhalb 2° über und hinterläßt nur wenig schwarzbraunen Rückstand.

Siedepunkt des Esters: bei 13,5 mm 177,9°; bei 40,0 mm 207,9°[1]) (beide Siedepunkte korrigiert nach dem Siedepunkt von reinem Anilin).

Der nur einmal im Vakuum destillierte Ester ist für die meisten präparativen Zwecke schon hinreichend rein; er ist meist hellgelb gefärbt, zeigt hervorragendes Kristallisationsvermögen und angenehmen, charakteristischen Geruch, der an den des reinen Collidindikarbonsäureesters erinnert. Durch wiederholte Vakuumdestillation kann der Ester leicht vollkommen entfärbt werden. Der hellgelb gefärbte Ester entfärbt kleine Mengen von Permanganat bei Gegenwart von Soda bei Zimmertemperatur meist schon nach wenigen Minuten, vollkommen farbloser Ester erst nach Wochen.

Die Verseifung des Lutidindikarbonsäureesters ist zuerst von Engelmann[2]) zum Zwecke der Darstellung der Lutidin-

[1]) Es empfiehlt sich, zur Charakterisierung einer Substanz den Siedepunkt bei mehreren (mindestens zwei) nicht zu nahe bei einander liegenden, niedrigen Drucken anzugeben.

[2]) Ann. Chem. 231, 51 (1885); s. auch Weiss, Ber. 19, 1306 (1886).

Digitized by Google

dikarbonsäure ausgeführt worden. Nach Engelmann verläuft die Verseifung sehr glatt bei $^1/_2$-stündigem Kochen des Esters mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis am Rückflußkühler. Die in dieser Weise ausgeführten Versuche hatten jedoch nicht den erwarteten Erfolg und neben schlechter Ausbeute noch andere Mißstände im Gefolge. Wenn man den Ester mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis übergießt, so tritt sofort unter stürmischem Aufsieden Reaktion ein, wobei das Reaktionsgemisch zu einem festen, den gesamten Alkohol aufgesaugt enthaltenden Kuchen erstarrt, der so fest an der Gefäßwandung haftet, daß er sich davon nur durch Zertrümmerung des Gefäßes entfernen läßt. Es ist nicht gelungen, den Kuchen durch Kochen mit viel Alkohol in Lösung zu bringen. Beim Verreiben dieses Kuchens stellte sich heraus, daß die Verseifung nur sehr ungleichmäßig verlaufen war. Das Verseifungsprodukt bildete nämlich keine gleichartige Masse, sondern enthielt noch eine beträchtliche Menge gelben unveränderten Ester, welcher sich in Form von etwa haselnußgroßen Körnern im Kaliumsalz eingelagert fand.

Es erweist sich als unbedingt notwendig, den Ester vor der Verseifung in (möglichst wenig) siedendem Alkohol aufzulösen. Bei Anwendung von etwa 2,7 Mol. Kali (in konzentrierter alkoholischer Lösung) auf 1 Mol. Ester wurden die besten Ausbeuten erhalten. Das Hinzufügen der alkoholischen Kalilösung hat in folgender Weise zu geschehen: zu der eben nicht mehr siedenden alkoholischen Esterlösung fügt man durch den Rückflußkühler einen Teil der Kalilösung hinzu, wobei sofort lebhaftes Sieden eintritt. Man wartet dann so lange, bis das Sieden nahezu aufgehört hat, und gibt dann wieder einen Teil des Kali hinzu, wobei sich dieselbe Erscheinung wiederholt. In dieser Weise verfährt man, bis alles Kali zugegeben ist, was etwa 15—20 Minuten erfordert. Bei Anwendung einer gesättigten alkoholischen Kalilösung tritt jedoch meist schon dann Kristallisation ein, wenn erst ein Teil des Kalis hinzugegeben ist. Man hat in diesem Falle stets mit der Zugabe neuen Kalis so lange zu warten, bis sich die abgeschiedenen Kristalle in der Siedehitze wieder aufgelöst haben, was meist ein Hinzufügen einer gewissen

Digitized by Google

Menge Alkohol erfordert. Es gelingt so, am Ende der Verseifung eine heiß gesättigte Lösung des Kaliumsalzes zu erhalten. Beim Erkalten erstarrt dann das Reaktionsgemisch wie oben zu einem festen Kuchen, welcher sich mit einem Messer zerschneiden läßt und so aus dem Kolben entfernt werden kann. (Zweckmäßig: weithalsiger Kolben aus Resistenzglas.) Vorteilhafter ist es jedoch, die heiße Lösung in eine Porzellanschale zu gießen, wobei sie sofort zu einer fest zusammengebackenen Masse grobkörniger Kristalle erstarrt, welche in der Schale zerrieben und dann abgesaugt werden kann. Was die Dauer der Verseifung betrifft, so ist hervorzuheben, daß dieselbe nach 40 Minuten vom Zeitpunkte der Zugabe der ersten Portion alkoholischen Kalis an gerechnet, beendet sein soll; dauert sie länger, so riecht die alkoholische Lösung deutlich nach Lutidin. Die Lösung ist farblos und zeigt höchstens eine äußerst schwache blaßrosa Färbung, während sie bei längerem Erhitzen tief gelbrot wird. Der Kristallkuchen wird am besten in der Reibschale möglichst gut verrieben und dann abgesaugt. Beim Absaugen erstarrt der Kristallbrei auf der Nutsche wieder zu einer festen seifenartigen Masse, ohne auch nur annähernd den Alkohol abzugeben. Es ist deshalb notwendig, diese von neuem mit etwas Alkohol gut zu verreiben und wieder abzusaugen. Zur vollständigen Entfernung des Alkohols muß man das Kaliumsalz in fein zerriebenem Zustande in einem evakuierten dickwandigen Erlenmeyer-Kolben im Wasserbad auf 80° erwärmen. In dieser Weise ist es gelungen, die Verseifung in glatter Reaktion mit guter Ausbeute durchzuführen.

Zur Überführung des Kaliumsalzes in die freie Säure versetzt man ersteres in wäßriger Lösung mit so viel Salzsäure, als notwendig ist, um alles Kalium als Chlorkalium zu binden.[1]) Die Fällung muß in der Kälte geschehen, da Lutidindikarbonsäure in heißem Wasser leicht löslich ist. Bei

[1]) Der Berechnung der anzuwendenden Salzsäuremenge wurde die Annahme zu Grunde gelegt, daß das Kaliumsalz zwei Moleküle Kristallwasser enthält. Ein besonderer Versuch zeigte, daß die so berechnete Salzsäuremenge eine praktisch ausreichende Ausfällung der Säure zur Folge hatte; denn das Filtrat blieb auf weiteren Zusatz einer geringen Salzsäuremenge klar.

Digitized by Google

Zimmertemperatur beträgt ihre Löslichkeit 0,0307 g in 100 g Wasser, weshalb man füglich nicht mehr Wasser anwendet, als zur Lösung des Kaliumsalzes erforderlich ist. Die so ausgefällte Lutidindikarbonsäure wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert, worauf eine in verdünnter Salpetersäure aufgelöste Probe mit Silbernitrat nicht mehr opalisierte. Nachdem sie im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure gewichtskonstant[1]) geworden war, wurde sie analysiert und gab folgende Zahlen:

1. 0,1683 g Substanz gaben 11,0 ccm N bei 20,5° und 748,3 mm.
2. 0,1718 g Substanz gaben 11,0 ccm N bei 20,5° und 750,5 mm.
3. 0,1637 g Substanz gaben 0,3297 g CO_2 und 0,0718 g H_2O.
4. 0,1769 g Substanz gaben 0,3640 g CO_2 und 0,0789 g H_2O.
5. 0,1730 g Substanz gaben 0,3538 g CO_2 und 0,0774 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_4N$ = 195,11.

C	H	N
55,4	4,7	7,2 %.

Berechnet für $C_9H_9O_4N + {}^1/_2 H_2O$ (Formel von Engelmann) = 204,12.

C	H	N
52,9	4,9	6,9 %.

Gefunden:			
1.	—	—	7,3 „
2.	—	—	7,2 „
3.	54,9	4,9	—
4.	56,1	5,0	—
5.	55,8	5,0	—

Der Grund dieser mangelhaften Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Zahlenreihen ist nicht recht klar.[2]) Immerhin stimmen die gefundenen Zahlen bereits erheblich besser auf die für wasserfreie Lutidindikarbonsäure berechneten Werte,

---

[1]) Hierbei ergaben sich keine Anhaltspunkte, die darauf hindeuten, daß die Substanz im Vakuumexsikkator Kristallwasser verliert.

[2]) Vielleicht wird man von vornherein bessere Resultate erzielen, wenn man zur Darstellung der Säure nur vollkommen farblosen und permanganatbeständigen Ester verwendet, der mehreremal im Vakuum destilliert ist. Zu den oben beschriebenen Versuchen hatte schwach gelb gefärbter, nur einmal im Vakuum destillierter Ester gedient, dessen Verhalten gegen Permanganat (s. S. 249) erst nach Abschluß der vorliegenden Versuche beobachtet wurde.

Digitized by Google

als auf die von Engelmann angegebenen Werte ($^1/_2$ Molekül Kristallwasser). Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß die Überführung des Esters in die Säure von uns in fast genau derselben Weise wie von Engelmann ausgeführt worden ist.

Zur Darstellung analysenreiner Lutidindikarbonsäure scheint sich die Reinigung durch das Silbersalz gut zu eignen. Die oben analysierte, dreimal aus Wasser umkristallisierte Lutidindikarbonsäure (7,5 g) wurde in einer Schale in überschüssigem wäßrigem Ammoniak gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, zuletzt unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe. Der Rückstand (8,5 g) wurde in siedender wäßriger Lösung mit einem kleinen Überschuß einer heißen Lösung der theoretisch erforderlichen Menge Silbernitrat (Theorie: 12,68 g; angewendet 13 g) versetzt. Sofort fiel ein weißer käsiger Niederschlag von lutidindikarbonsaurem Silber aus, welcher noch etwa 5 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten abgesaugt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen wurde, bis eine Probe des Waschwassers mit Salzsäure kein Opalisieren mehr gab. Darauf wurde das Silbersalz im Vakuumexsikkator getrocknet und gewogen. Ausbeute: 12,70 g. Zur Zerlegung des Silbersalzes in Lutidindikarbonsäure und Schwefelsilber durch Schwefelwasserstoff wurde das Silbersalz (12,70 g) in 280 ccm Wasser[1]) aufgeschüttelt und in diese Suspension unter häufigem Umschütteln und Erhitzen so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis eine abfiltrierte Probe bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag mehr gab. Die heiße Lösung wurde von dem ausgefällten Schwefelsilber abgesaugt und schied beim Erkalten die freie Säure in blendend weißen Nadelbüscheln aus. Da der Schwefelsilberniederschlag noch beträchtliche Mengen Lutidindikarbonsäure enthielt, wurde er noch mehrere Male mit Wasser ausgekocht, bis das wäßrige Filtrat beim Erkalten keine Lutidindikarbonsäure mehr abschied. Die so gewonnene Lutidindikarbonsäure, welche sich als schwefelfrei erwies, wurde im Vacuumexsikkator bis

[1]) Bei Wiederholung des Versuchs dürfte es sich empfehlen, doppelt soviel Wasser zu nehmen.

Digitized by Google

zur Gewichtskonstanz getrocknet[1]) und dann sofort analysiert:

1. 0,2080 g Substanz gaben 13,2 ccm N bei 18,5° und 740 mm.
2. 0,1764 g Substanz gaben 0,3600 g CO_2 und 0,0754 g H_2O.
3. 0,1781 g Substanz gaben 0,3631 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.

$C_9H_9O_4N$ = 195,11.

	Berechnet:		Gefunden:	
C	55,4	—	55,7	55,6 %
H	4,7	—	4,8	4,8 „
N	7,2	7,1	—	—.

Diese Analysen sind die einzigen, die mit dieser Substanz ausgeführt wurden; sie sind nicht aus einer größeren Reihe von Analysen ausgesucht. Sie dürften deshalb völlig einwandfrei sein, und zum Beweise genügen, daß Lutidindikarbonsäure aus heißem Wasser nicht mit einem halben Molekül Kristallwasser, sondern wasserfrei kristallisiert.

Der Schmelzpunkt der Lutidindikarbonsäure liegt nach Weber[2]) bei 316°. Schiff und Prosio[3]) geben an, der Schmelzpunkt der Säure liege so hoch, daß man ihn mit einem gewöhnlichen Quecksilberthermometer nicht bestimmen könne. Die oben beschriebene, aus dem Silbersalze abgeschiedene Säure bleibt bis 305° vollkommen unverändert und beginnt bei etwa 305° in geringem Maße weich zu werden und sich zu zersetzen, manchmal unter Bildung einzelner kleiner schwarzer Pünktchen an der Wand des Röhrchens. Je nach der Erwärmungsgeschwindigkeit schmilzt die Substanz bei etwa 315°—320° zu einer schwach bräunlich gefärbten durchsichtigen Flüssigkeit, die bei etwa 324° unter starkem Kochen sich fast vollständig verflüchtigt; es bleibt nur eine ganz geringe Menge eines schwarzen teerartigen Rückstandes im Röhrchen zurück. (Temperaturangaben nicht korrigiert).

1,0 g Lutidindikarbonsäure löst sich in 97 g bis 98 g siedendem Wasser; beim Erkalten auf Zimmertemperatur kristallisieren etwa 0,97 g wieder aus. — 1,0 g Säure löst sich in 150 g bis 160 g siedendem absolutem Alkohol; beim Er-

[1]) Auch hier wurde nichts beobachtet, was auf einen Verlust von Kristallwasser im Vakuumexsikkator hindeutet.

[2]) Ann. Chem. 241, 81 (1887).

[3]) Gazz. chim. 25, [2] 78 (1895).

Digitized by Google

kalten auf Zimmertemperatur kristallisiert etwa 0,46 g wieder aus. Da die Lutidindikarbonsäure aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Chlorwasserstoff abgeschieden wurde, war es notwendig, einige Anhaltspunkte zu gewinnen über die Löslichkeit der Lutidindikarbonsäure in wäßriger Salzsäure verschiedener Konzentration. Ein Milligramm-Molekulargewicht Lutidindikarbonsäure (0,1951 g) wurde bei Zimmertemperatur mit 1,0 ccm einer 1,05-fach normalen Salzsäure übergossen. Ein Teil der Säure schien in Lösung zu gehen; ob alles in Lösung zu gehen vermag, wurde nicht untersucht. Nun wurden noch 2,5 ccm derselben wäßrigen Salzsäure hinzugegeben. Sofort entstand eine klare Lösung. Dann wurden 3,5 ccm einer etwa 38-prozent. Salzsäure hinzugegeben; sofort begann die Ausscheidung eines weißen Niederschlages von salzsaurer Lutidindikarbonsäure (Chlor qualitativ nachgewiesen), dessen Menge beim Abkühlen zunahm.[1])

[1]) Vgl. Weiss, Ber. 19, 1308 (1886).

Digitized by Google

Über ätherische Öle, welche durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden (ätherische Blütenextraktöle);

von

H. von Soden.

Während bisher fast ausschließlich die durch Destillation der Pflanzen mit Dampf erhaltenen ätherischen Öle und die, durch Behandlung frischer Blüten mit tierischem Fett oder seltener mit Vaseline erhaltenen, wohlriechenden „Pomaden" der südfranzösischen Industrie (Grasse), bezw. die aus letzteren gewonnenen ätherischen Öle das Interesse der Riechstoffchemiker erregt haben, beginnen neuerdings auch die aus frischen Blüten durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln hergestellten „Blütenextrakte" die Aufmerksamkeit auf sich zu lenken.

Diese Extrakte werden bekanntlich in der Weise bereitet[1]), daß frische Blüten (Jasmin-, Rosen-, Orangenblüten u. a.) in geeigneten, geräumigen Extraktoren mit dem flüchtigen Lösungsmittel, z. B. Petroläther übergossen werden und mit demselben einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bleiben. Nach Ablassen des mit den Riechstoffen der Blüte beladenen Petroläthers wird diese Operation noch mehrere Male mit neuem Petroläther wiederholt, bis keine nennenswerten Mengen Riechstoff mehr aufgenommen werden. Alsdann wird aus Destillationsapparaten, deren Material und Konstruktion der Empfindlichkeit des zu gewinnenden, kost-

[1]) Eine nähere Beschreibung des Verfahrens ist von M. Otto in der Revue générale de Chemie pure et appliquée 1899 I, 120 veröffentlicht worden.

Digitized by Google

baren Naturproduktes Rechnung trägt, der Petroläther unter Vermeidung jeder Überhitzung abdestilliert, wobei das wohlriechende Extrakt zurückbleibt. Der Petroläther nimmt beim Abdestillieren, infolge seines bedeutend niedrigeren Siedepunktes, keine nennenswerten Mengen der viel schwerer flüchtigen Riechstoffe mit sich fort, und kann im allgemeinen ohne nochmalige Rektifikation zur Extraktion neuer Blüten direkt weiter verwendet werden. —

Trotzdem dieses Verfahren schon ein halbes Jahrhundert bekannt ist, haben sich seiner Einführung augenscheinlich früher bedeutende Schwierigkeiten hindernd in den Weg gestellt, so daß erst im letzten Jahrzehnt derartige „Blütenextrakte" von einigen französischen Firmen mit größerem Erfolg in den Handel gebracht wurden. Diese Handelsextrakte, die unter verschiedenen Bezeichnungen, wie „Parfums naturels", „Essences solides, bezw. liquides, Essences absolues" in den Preislisten der Fabrikanten aufgeführt werden, sind meistens infolge eines beträchtlichen Gehaltes an Pflanzenwachsen, Paraffinen, Farbstoffen, Harzen usw., welche Substanzen mit den Riechstoffen zugleich aus der Blüte durch den Petroläther ausgezogen werden, in Alkohol nur teilweise löslich, was ihre Verwendung zur Extraitfabrikation seitens der Parfümeure einigermaßen erschwert. Durch Entfernung der in Alkohol unlöslichen Anteile werden aber auch neuerdings alkohollösliche Fabrikate hergestellt.

Es ist einleuchtend, daß die auf solche Weise gewonnenen, mehr oder weniger gereinigten Blütenextrakte das Parfüm der Blüten in sehr vollendeter Form wiedergeben müssen. Werden doch die Riechstoffe unter Vermeidung jeder Erwärmung den Pflanzen entzogen, und auch bei ihrer Konzentration findet eine nur mäßige, durch den niedrigen Siedepunkt des Extraktionsmittels bedingte Temperaturerhöhung statt, die durch Anwendung von Vakuum event. noch herabgedrückt werden kann.[1]) Infolge dessen besitzen die Extrakte

[1]) In gleichem Sinne haben sich A. Hesse und O. Zeitschel (dies. Journ. [2] 66, 512 u. folg. (1902) gelegentlich der Untersuchung des ätherischen Orangenblütenextraktöles ausgesprochen.

Digitized by Google

einen erheblich feineren und natürlicheren Geruch, als alle bekannten, auf andere Weise hergestellten Blütenprodukte. Ihr Verbrauch ist daher in fortwährendem Steigen begriffen, und die Anzahl der Firmen in Frankreich, welche sich diesem Industriezweige zugewandt haben, hat in den letzten Jahren eine beträchtliche Vermehrung erfahren.

Ätherische Blütenextraktöle.

Durch Destillation der rohen, oder vorteilhafter der vorher alkohollöslich gemachten Blütenextrakte mit Wasserdampf erhält man die ätherischen Blütenextraktöle. Dieselben werden aus den angegebenen Gründen nur wenig oder gar nicht von den in den frischen Blüten enthaltenen ätherischen Ölen verschieden sein, sofern nicht etwa durch die Destillation mit Wasserdampf noch nachträgliche Veränderungen eintreten. Sie unterscheiden sich aber sowohl im Geruch, wie in ihrem physikalischen Verhalten und ihrer chemischen Zusammensetzung zum Teil recht erheblich von den ätherischen Ölen, welche aus den entsprechenden Blüten durch direkte Destillation mit Dampf oder durch Destillation der Pomadenextrakte[1]) gewonnen werden.

Den Extraktölen verhältnismäßig noch am ähnlichsten sind diejenigen Öle, welche aus den durch „Maceration" von frischen Blüten mit warmem Fett dargestellten „Pomaden" erhalten werden, indem ja hier an Stelle des Petroläthers als Extraktionsmittel einfach das Fett tritt. Solche Öle erhält man aus Cassie-, Orangen-, Rosen- und Veilchenpomade. Weniger ähnlich zusammengesetzt werden aber diejenigen ätherischen Öle sein, die aus den durch „Enfleurage" der Blüten bereiteten Pomaden hergestellt werden. Hierher gehören das Jasmin-, Reseda- und Tubereuseöl. Diese letzteren kann man überhaupt nicht mehr als „normale" ätherische Öle der be-

[1]) Vergl. A. Hesse u. Fr. Müller, Ber. 32, 566 (1899).

Digitized by Google

treffenden Blüten auffassen. Denn das bei der Enfleurage gewonnene ätherische Öl besteht nur zum kleineren Teil aus den in der lebenden Blüte ursprünglich vorhandenen Riechstoffen. Die Hauptmenge desselben wird vielmehr erst von den „abgepflückten" Blüten auf den „châssis" erzeugt[1]), ein Prozeß, welcher naturgemäß zum Teil in anderer, namentlich die quantitative Zusammensetzung beeinflussenden Weise verlaufen wird, als die Riechstoffbildung in der auf der Pflanze selbst noch lebenden Blüte. Da ferner infolge der geringen Berührung der auf den châssis lagernden Blüten mit dem Fett die Übertragung der Riechstoffe auf letzteres vorwiegend durch Verdunstung erfolgen muß, so werden hauptsächlich die leichter flüchtigen und in solchen Zellräumen befindlichen Riechstoffe, welche der Blütenoberfläche am nächsten liegen, absorbiert werden, während dagegen die schwerer flüchtigen und die in tieferen Blütenteilen lagernden riechenden Substanzen mehr zurückbleiben müssen.

Ätherische Blütenextraktöle sind schon vor einigen Jahren im Laboratorium von Heine & Co., teils aus Handelsprodukten, teils aus Blütenextrakten, welche im Grasser Laboratorium genannter Firma bereitet waren, dargestellt und charakterisiert worden. Ich habe, durch den Umstand begünstigt, daß die Firma Schmoller & Bompard in Grasse unter wissenschaftlich-technischer Beihülfe der Firma Heine & Co. die Fabrikation von natürlichen Blütenextrakten in großem Maßstabe aufgenommen hat, in vorigem und diesem Jahre Gelegenheit zur Darstellung der wichtigsten ätherischen Blütenextraktöle aus teilweise sehr bedeutenden Mengen frischen Blütenmateriales gehabt. Eine Mitteilung der Eigenschaften dieser reinen Öle scheint mir nun um so mehr im allgemeinen Interesse zu liegen, als einerseits bis jetzt — mit wenigen Ausnahmen — über dieselben kaum etwas Zuverlässiges publiziert worden ist, und andererseits durch spätere wissenschaftliche Untersuchungen dieser Öle noch bedeutungsvolle Ergebnisse erwartet werden können.

---

[1]) Vergl. die bei Artikel „äther. Jasminblütenextraktöl" zitierten Untersuchungen von A. Hesse.

Digitized by Google

Die rohen Blütenextrakte, welche zur Darstellung der ätherischen Öle dienten, waren meist rotbraune oder grünliche, halbfeste Massen von salbenartiger Konsistenz. Durch geeignete Behandlung mit kaltem, starken Spiritus[1]) wurden dieselben von geruchlosen, unlöslichen Pflanzenwachsen, Farbstoffen usw. befreit, und stellten nach dieser Reinigung gelbrote oder grünliche, ziemlich dickflüssige, mehr oder weniger leicht erstarrende Öle von intensivem Geruch dar. Durch Destillation dieser gereinigten Extrakte mit Wasserdampf, bis das Destillat so gut wie geruchlos geworden war (dieselbe nahm meist mehrere Tage in Anspruch) und Vereinigung des direkt abgeschiedenen Öles mit dem, durch Ausäthern des Destillationswassers unter Zusatz von Kochsalz erhaltenen, wurden dann die ätherischen Blütenextraktöle gewonnen, von denen im Nachstehenden die Rede sein wird.

Ätherisches Veilchenblütenextraktöl.

Das ätherische Öl der Veilchenblüte ist trotz der epochemachenden Untersuchungen[2]) des, Iron genannten, riechenden Prinzips der Iriswurzel und der nicht minder Aufsehen erregenden Darstellung des künstlichen Veilchenduftstoffes Jonon bisher noch unbekannt geblieben. Tiemann und Krüger geben in ihrer Abhandlung „Über Veilchenaroma“ (l. c. S. 2707) nur der Vermutung Ausdruck, daß Iron oder Jonon, oder eine optisch aktive Modifikation dieser „Veilchenketone“[3]) den Duft blühender Veilchen bedinge, und daß es ihnen nicht

[1]) Vergl. A. Hesse u. O. Zeitschel, dies. Journ. [2] 66 (1902).

[2]) Tiemann u. Krüger, Ber. 26, 2675 (1893).

[3]) In Tagesblättern und auch in wissenschaftlich gehaltenen Zeitschriften kann man öfters lesen, daß Jonon der Riechstoff der Veilchenblüte sei. Diese Ansicht, welche augenscheinlich auf die Bezeichnung des Jonons als „Veilchenketon“ zurückzuführen ist, entbehrt noch der wissenschaftlichen Begründung.

Digitized by Google

gelungen sei, genügende Mengen des natürlichen Veilchenaromas zur Entscheidung dieser Frage zu isolieren. Tatsächlich geben sehr verdünnte Lösungen von Iron (bezw. von ätherischem Iriswurzelöl) und Jonon einen Geruch, welcher dem blühenden Veilchen auffallend ähnelt.

Das aus ca. 1000 kg frischen Veilchenblüten (März 1903) durch Extraktion gewonnene und alkohollöslich gemachte grünliche Extrakt von eigentümlichem Geruch und salbenartiger Konsistenz wurde zum Teil mit Wasserdampf destilliert, wobei eine kleine Menge ätherisches Öl teils direkt überging (die schwerer flüchtigen Anteile erstarrten kristallinisch), teils durch Ausäthern des Destillationswassers gewonnen wurde. Beide Öle wurden vereinigt und wegen ihrer dunklen Farbe sowie zur Entfernung mit übergerissener harziger Substanzen noch einmal der Destillation mit Dampf und nachfolgenden Ausätherung unterworfen. Das auf diese Weise dargestellte ätherische Veilchenblüthenextraktöl — 1000 kg Blüten gaben nur 31 g ätherisches Öl — bildete ein schwach grünlich gelb gefärbtes, nicht fluoreszierendes Öl, welches in Kältemischung nicht erstarrte. Spezifisches Gewicht bei 15° 0,920, optische Drehung + 104° 15′ bei 17°, Säurezahl 10, Esterzahl 37. Das Öl ist in Alkohol leicht löslich und färbt sich auf Zusatz von Kali intensiv rot. Beachtenswert ist die hohe Rechtsdrehung des Öles, die auf eine starke optische Aktivität des riechenden Prinzips schließen läßt. (Iron dreht nach Tiemann + 40°).

Das ätherische Veilchenextraktöl besitzt einen intensiven, im konzentrierten Zustande wenig veilchenartigen Geruch. Erst in starker Verdünnung (etwa 1:5000—10000) tritt der wirkliche Veilchenduft deutlich hervor, verbunden mit einem krautigen, an Veilchenblätter erinnernden Nebengeruch, welch letzterer seinen Sitz in den grünlichen Kelchblättern der Blüte hat, während der spezifische Veilchenduft dem blauen Blütenblatt eigen ist. Beim Anriechen einer frischen Veilchenblüte macht sich dieser Nebengeruch zwar deutlich, aber doch weniger bemerkbar, als bei dem extrahierten und geeignet verdünnten ätherischen Öl, weil die Kelchblätter von den über ihnen sitzenden größeren Blütenblättern bedeckt werden, und außer-

Digitized by Google

dem mit einem stärkeren, wachsartigen Überzug versehen sind, der die Riechstoffe weniger leicht durchdringen läßt.

Auch das Veilchenaroma wird durch das geruchliche Zusammenwirken einer Anzahl verschiedener Riechstoffe, unter denen allerdings ein „Veilchenketon" das wichtigste sein dürfte, hervorgebracht. Da die Natur dieser Riechstoffe noch nicht bekannt ist, so ergibt sich hieraus, daß die Parfümerie wohl mit Hülfe von Irisöl (Iron) und Jonon sehr gelungene Veilchenparfürms erzielen, aber bei der Herstellung eines wirklich vollkommenen Veilchendufts das Naturprodukt nicht entbehren kann.

Von allen, einer praktischen Verwendung fähigen, ätherischen Ölen ist das Veilchenextraktöl das kostbarste. Zur Herstellung eines Kilos sind rund 33000 kg Blüten im Werte von ca. M. 2,50 per kg erforderlich; demnach kostet schon allein das hierfür nötige Blütenmaterial, ohne Berücksichtigung der sehr bedeutenden Fabrikationsunkosten M. 80000. — Trotz seines enormen Preises wird dieses natürliche Veilchenblütenöl, bezw. das zu seiner Herstellung dienende Extrakt in der Parfümerie doch sehr brauchbar und wertvoll sein.

Wenngleich ich mir in Anbetracht des hohen Preises bei der Untersuchung des ätherischen Veilchenextraktöles eine gewisse Reserve auferlegen muß, so hoffe ich doch später einige Beiträge zur Aufklärung der Zusammensetzung dieses wichtigen Öles — namentlich auch über die Natur des „Veilchenketons" — liefern zu können.

Ätherisches Orangenblütenextraktöl.

Dieses Öl ist schon vor längerer Zeit im Laboratorium von Heine u. Co. von A. Hesse und O. Zeitschel[1]) aus

[1]) Dies. Journ. [2] **66**, 512 (1902).

Digitized by Google

versuchsweise angestellten Extraktionen frischer Orangenblüten dargestellt worden, und zeigte folgende Eigenschaften: Spez. Gewicht bei 15° 0,913, optische Drehung — 2°, Verseifungszahl 117,2 = 41 % Ester (auf Linalylacetat berechnet). Anthranilsäuremethylester 6,5 %. — Später ist dann auch im Laboratorium der Firma Schimmel u. Co.[1]) ein Orangenblütenextraktöl — spez. Gewicht bei 15° 0,9293, Verseifungszahl 91,3 = 32 % Ester (auf Linalylacetat berechnet), Anthranilsäuremethylester 9,6 % — destilliert und eingehender erforscht worden. Das Ergebnis dieser Untersuchung war der Nachweis von Benzaldehyd, Terpenen (?), Linalool und dessen Acetat, Anthranilsäuremethylester, verunreinigt durch geringe Mengen eines basischen Körpers, Phenyläthylalkohol, Geraniol, Phenylessigsäurenitril (?), Indol, einer N-haltigen Substanz vom Schmelzpunkt 158°, einem jasmonartig riechenden Keton[2]) und einem Sesquiterpenalkohol, alles Verbindungen, deren Vorkommen, mit Ausnahme des Benzaldehydes und des „Ketons" schon in den Destillationsölen der Orangenblüte nachgewiesen ist.

Das von mir durch erschöpfende Destillation eines alkohollöslich gemachten Orangenblütenextrakts (gewonnen aus 1300 kg im April 1902 geernteten, frischen Blüten) dargestellte, gelbrot gefärbte ätherische Öl hatte ein spez. Gewicht von 0,9245 bei 15°, optische Drehung — 2° 30′ (100 mm-Rohr), Säurezahl 4, Esterzahl 102 = 35,70 % Ester (auf Linalylacetat berechnet). Anthranilsäuremethylester 6,90 % (nach Hesse und Zeitschel[3]) bestimmt). Hieraus berechnet sich der wirkliche Linalylacetatgehalt (inkl. andere Acetate) auf 26,7 %. Wie man sieht, stehen die Eigenschaften dieses Öles zwischen denen der oben erwähnten beiden Öle. — Die

---

[1]) Geschäftsbericht von Schimmel und Co., Oktober 1903, 52; Chem. Centralbl. 1903, II, 1124.

[2]) Das Keton soll nach Schimmel & Co. für das Aroma des Orangenblütenextraktöles von Bedeutung sein. Jasmon wurde im hiesigen Laboratorium von A. Hesse [Ber. 32, 2616 (1899)] im Jasminöl aufgefunden, für dessen Geruch es von großer Wichtigkeit ist.

[3]) Ber. 34, 296 (1901).

Digitized by Google

Ausbeute betrug 600 g ätherisches Öl aus 1000 kg Orangenblüten (Hesse und Zeitschel haben 800 g bekommen). Sowohl das Öl wie das Extrakt riechen erheblich feiner, als alle, bis jetzt im Handel gebräuchlichen Orangenblütenpräparate (Neroliöl, Orangenblütenwasseröl und Pomadenöl usw.) und enthalten demnach Stoffe, welche den letztgenannten Produkten ganz oder teilweise — wahrscheinlich infolge der unvollkommeneren Darstellungsweise — fehlen dürften.

Ätherisches Resedablütenextraktöl.

Die Eigenschaften des ätherischen Öles der Resedablüte sind ebenfalls noch unbekannt. Nach Gildemeister & Hofmanns Buche „Die ätherischen Öle" (S. 545) geben frische Resedablüten durch Destillation mit Dampf ein ätherisches Öl von fester Beschaffenheit und starkem Resedageruch in einer Ausbeute von 0,002 %.

Durch Extraktion von 600 kg frischen Resedablüten in Grasse (Juni 1903) und weitere Reinigung des Rohextraktes mit Alkohol wurde ein dickflüssiges, in Alkohol lösliches Extrakt gewonnen, welches durch den mit extrahierten Farbstoff der Staubgefäße tiefrot gefärbt war und den Resedageruch in großer Natürlichkeit, namentlich in verdünnt alkoholischer Lösung, wiedergab. Eine Destillation dieses Extraktes mit Wasserdampf und Ausätherung des Destillationswassers gab einige Prozente ätherisches Öl, welches, seiner rotgelben Farbe wegen, einer nochmaligen Rektifikation mit Dampf unterworfen wurde. Hierbei wurden ca. 60 % des Gesamtöles direkt (die zuletzt übergehenden Anteile erstarrten kristallinisch) und 40 % als Wasseröl (schwerer als Wasser) durch Ausäthern des Destillationswassers gewonnen. Beide Öle geben vereinigt das ätherische Resedablütenextraktöl in einer Ausbeute von 0,003 % (1000 kg Blüten = 30 g Öl wie Veilchenblüten). Eigenschaften: Gelbes, nicht fluoreszierendes Öl von intensivem Resedageruch, in der Kälte erstarrend (wahrscheinlich

Digitized by Google

infolge eines Gehaltes an Paraffinen), spez. Gew. 0,961 bei 15°, optische Drehung + 31°20′ bei 17° (100 mm-Rohr), Säurezahl 16, Esterzahl 85. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali färbt sich das Öl tiefrot und entwickelt flüchtige, ammoniakalisch riechende Basen bezw. Ammoniak (Nitrile?). In dem Öl sind ziemlich beträchtliche Mengen Aldehyde enthalten.

Auch das ätherische Resedaextraktöl gehört zu den „teuren" ätherischen Ölen. Zur Darstellung eines Kilogramms sind allein ca. 33000 kg Blüten im Werte von 30000 M. erforderlich. Dementsprechend ist auch das Resedaextrakt sehr kostspielig. Trotzdem ist letzteres infolge seiner enormen Ausgiebigkeit und seiner vollendeten Wiedergabe des Resedaaromas, die von keinem, bis jetzt aus Resedablüten dargestellten Präparat — die sog. Resedapomade einbegriffen — erreicht wird, zur Herstellung feinen Resedaparfüms sehr brauchbar.

Ätherische Rosenblütenextraktöle.

Französisches Rosenblütenextraktöl. Das in gleicher Weise, wie die vorstehend beschriebenen, dargestellte Öl entsprach einer Extraktion von 8000 kg frischen, im Juni 1902 in Grasse geernteten Rosenblüten. Ausbeute: 0,52% = 520 g aus 1000 kg Blüten. Eigenschaften: Farbe rötlichgelb, Erstarrung 5°—7° (das Öl enthielt natürlich infolge seiner Darstellung aus einem mit Hilfe von Alkohol gereinigten Rosenextrakt nur geringe Mengen der in Alkohol sehr schwer löslichen Rosenparaffine), spez. Gewicht bei 15° 0,967, optische Drehung — 1,55° bei 17° (100 mm-Rohr) Säurezahl 5,5, Esterzahl 4,6 = 1,6% Ester (auf Geranylacetat berechnet), Acetylzahl 295.

Zur Ermittelung des Gehaltes an primären Alkoholen wurden 20 g des Öles mit 25 g Phtalsäureanhydrid und 25 g Benzol 2 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Sodalösung durchgeschüttelt,

Digitized by Google

auf ca. $1^1/_2$ Liter verdünnt und so lange ausgeäthert, als noch riechende Bestandteile vom Äther aufgenommen wurden. Aus der so gereinigten Lösung der Phtalate wurden dann die sauren Phtalsäureester der primären Rosenalkohole mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, ausgeäthert, mit alkoholischem Kali verseift, und durch Wasserdampfdestillation (Ausäthern des Destillationswassers!) gereinigt. Erhalten 75—80 % primäre Alkohole vom angewandten Öl. Dieselben ließen sich durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf annähernd in 75 % Phenyläthylalkohol und 25 % eines aus Geraniol, Nerol[1]) und Citronellol bestehenden Gemisches zerlegen. Der Phenyläthylalkohol geht hierbei in das wäßrige Destillat über und wird demselben nach Zugabe von etwas Natronlauge durch Ausäthern entzogen, die primären Alkohole werden dagegen infolge ihrer geringen Wasserlöslichkeit direkt gewonnen. — Das Öl enthält demnach ca. 20 % aliphatische Terpenalkohole (Geraniol, Nerol, Citronellol) und 60 % Phenyläthylalkohol, also bedeutend mehr aromatischen Alkohol, als das vor einigen Jahren von W. Rojahn und mir[2]) dargestellte und untersuchte ätherische Extraktöl, welches aus einem, von L. Pillet bezogenen, französischen Rosenextrakt destilliert worden war, und nur 25 % Phenyläthylalkohol enthielt. Das Pilletsche Extrakt scheint daher kein normales Extraktionsprodukt der französischen Rosenblüte gewesen zu sein, was durch den, im deutschen Rosenextraktöl gefundenen ebenfalls hohen Phenyläthylalkoholgehalt (s. unten), wenn auch nur im beschränkten Sinne, bestätigt wird.

Das französische Rosenblütenextraktöl zeichnet sich durch einen eigenartig aromatischen und lieblichen Rosengeruch aus, der vielleicht zum Teil durch das besondere Aroma der südfranzösischen Rose bedingt wird, in der Hauptsache jedoch der Vorzüglichkeit der Extraktionsmethode zuzuschreiben ist Auch dieses Produkt wird für die Parfümerie noch große Bedeutung erlangen.

[1]) Nerol wurde neuerdings auch im Rosenöl nachgewiesen. Vergl. H. v. Soden und W. Treff, Ber. 37, Heft 5 (1904).

[2]) Ber. 33, 3065 (1900).

Digitized by Google

Deutsches Rosenblütenextraktöl. Zum Vergleich mit dem französischen Produkt, und um die bis jetzt noch nicht bekannten Eigenschaften des deutschen Extraktöles[1]) kennen zu lernen, wurden versuchsweise 45 kg frische Rosenblüten, welche aus den Plantagen des Herrn Amtsrats Schele (Königl. Preuß. Domäne Schladebach bei Merseburg) stammten, extrahiert und auf ätherisches Extraktöl verarbeitet. Ausbeute: 1,07 %. Eigenschaften: Goldgelbes Öl, Erstarrung 12° (beginnende Kristallisierung schon bei 18°), spez. Gew. bei 19° 0,984, optische Drehung bei 17° + 0° 9′, Säurezahl 3, Esterzahl 4 = 1,40 % Ester (auf Geranylacetat berechnet). Acetylzahl 313,50. Gehalt an Phenyläthylalkohol ca. 75 %, an primären aliphatischen Terpenalkoholen 15 %. Das deutsche Öl enthält also noch mehr Phenyläthylalkohol wie französisches. Es gibt den Duft der in der hiesigen Gegend kultivierten Rose sehr naturgetreu wieder und dürfte ebenfalls einer praktischen Verwendung fähig sein.

Ätherisches Jasminblütenextraktöl.

Die Jasminblütenernte dauert in Grasse von Juli bis Oktober. Aus einem, in der ersten Hälfte der Ernte von 2000 kg frischen Jasminblüten gewonnenen Rohextrakt wurde durch bekannte Reinigung ein alkohollösliches Extrakt dargestellt. — Eine größere Probe des letzteren gab beim Destillieren mit Wasserdampf und Ausäthern des Destillats das ätherische Jasminblütenextraktöl. Die Ausbeute betrug 0,077 % der angewandten Jasminblüten, gleich 770 g Öl aus 1000 kg Blüten. Das ätherische Jasminextraktöl ist von rötlichgelber Farbe und besitzt einen wesentlich natürlicheren und feineren Jasmin-

[1]) Vergl. H. Walbaum, Ber. 33, 2301 (1900).

Digitized by Google

geruch, als das ätherische Jasminpomadenöl[1]). Eigenschaften des Öles: Spez. Gew. bei 15° 0,9955, optische Drehung $-1°$ (100 mm-Rohr), Säurezahl 2,5, Esterzahl 190 = 51 % Ester auf Benzylacetat berechnet. Aus einem anderen Extrakt, welches aus ca. 1800 kg Jasminblüten in der zweiten Hälfte der Ernte gewonnen war, wurde ein ätherisches Extraktöl von etwas anderen Eigenschaften erhalten: Spez. Gew. bei 15° 0,967, optische Drehung schwach links (nicht genau bestimmbar), Säurezahl 3,5, Esterzahl 161,50 = 43,3 % Benzylacetat. Ausbeute 718 g ätherisches Extraktöl aus 1000 kg Blüten.

Das ätherische Jasminextraktöl zeigte eine, auch in alkoholischer Lösung sichtbare, schwach bläuliche Fluoreszenz. Ferner enthielt das Öl relativ reichliche Mengen Indol. Zum Nachweis des letzteren wurden 5—10 Tropfen des Öles mit einer gesättigten, benzolischen Pikrinsäurelösung auf einem Uhrglas versetzt. Die Mischung färbte sich gelbrot, und nach wenigen Minuten kristallisierten ziegelrote Nädelchen von Indolpikrat aus, welche durch häufiges Schütteln mit Petroläther gereinigt und mit warmer Sodalösung zersetzt wurden, wobei sich der Geruch nach Indol und pyridinartigen Basen bemerkbar machte. Beim Ausschütteln der Sodalösung mit Petroläther und freiwilligen Verdunsten des letzteren blieb Indol in kleinen weißen Kriställchen zurück.

Durch Fraktionieren des ätherischen Jasminextraktöles im Vakuum wurde ferner eine bei 100°—120° (5 mm Druck) siedende Fraktion erhalten, die in alkoholischer Lösung stark fluoreszierte (was auf die Gegenwart von Anthranilsäuremethylester hindeutet), und welche, mit Pikrinsäure behandelt, eine sehr reichliche Menge Indolpikrat ausschied.

Auf Grund dieser mit einem umfangreichen Material gewonnenen Resultate, welche überdies durch weitere Untersuchung einiger in der Fabrik von Schmoller & Bompard versuchsweise dargestellten Jasminextrakte (Herbst 1902) bestätigt wurden, erscheint der Schluß gerechtfertigt, daß das

[1]) A. Hesse und Fr. Müller, Ber. 32, 567 (1899).

Digitized by Google

Indol ein normaler Bestandteil der lebenden Jasminblüte ist.

Vergleicht man diese Resultate mit denjenigen, welche A. Hesse bei seinen eingehenden, in einer Reihe von Veröffentlichungen[1]) niedergelegten Untersuchungen des Jasminblütenriechstoffes gefunden hat, so findet man einige bemerkenswerte Unterschiede. Dieser Forscher hat bei verschiedenen Destillationen, die sowohl mit frischen, wie mit gelagerten Jasminblüten[2]) und mit zur Darstellung von Jasminpomade (durch Enfleurage) bereits benutzt gewesenen „Abfallblüten" (l. c.) angestellt worden waren, indolfreie Öle erhalten. Ebenso zeigten dessen Untersuchungen verschiedener Jasminblütenextrakte und besonders des „Jasmin pur" von L. Pillet[3]), daß die daraus destillierten ätherischen Öle im besten Falle nur minimale Mengen Indol enthielten[4]), im Gegensatz zu dem indolreichen, durch Enfleurage gewonnenen ätherischen Jasminpomadenöl. Hieraus hat A. Hesse die Hypothese abgeleitet, daß Indol nicht primär in der Jasminblüte enthalten, sondern entweder ein Zersetzungsprodukt des Pflanzeneiweißes, oder nur ein Bestandteil des von den Blüten ausgeatmeten Riechstoffes sei. — Leider bin ich gegenwärtig nicht imstande, eine befriedigende Erklärung für die Ursache dieser sich widersprechenden Beobachtungen über das Indolvorkommen in der Jasminblüte zu geben. Möglich ist es ja, daß es Jasminblüten gibt, in denen infolge von noch unbekannten Ursachen, die vielleicht mit klimatischen Einflüssen und Bodenverhältnissen zusammenhängen, die Indolbildung eine sehr geringe ist, und daß solche Blüten früher zu den Hesseschen Untersuchungen gedient haben.

Auffallend ist ferner der hohe Gehalt von durchschnittlich 750 g ätherischem Öl in 1000 kg Jasminblüten, welcher die

---

[1]) Ber. 32, 565, 765, 2611 (1899); 33, 1585 (1900); 34, 291, 2916 (1901).

[2]) Ber. 34, 2922 u. 2925 (1901).

[3]) Ber. 33, 1587 (1900).

[4]) Ich verweise auf eine demnächst erscheinende Abhandlung von A. Hesse in den „Berichten", welche weiteres Beweismaterial beibringt.

Digitized by Google

früher von Hesse[1]) sowohl direkt ermittelte, wie aus dem Pilletschen „Jasmin pur“ berechnete Ausbeute von nur ca. 200 g weit übertrifft. Dementsprechend würde sich das damals aufgestellte Verhältnis des ursprünglich in der Blüte vorhandenen Öles zu dem durch Enfleurage mehr produzierten Öl recht wesentlich zu Ungunsten des letzteren verschieben, was zwar den Wert dieses originellen Verfahrens nicht aufzuheben, aber doch zu verringern imstande ist.

Es wird nun von wissenschaftlichem und praktischem Interesse sein, eine weitere vergleichende Untersuchung der Zusammensetzung des ätherischen Jasminextraktöles und ätherischen Jasminpomadenöles anzustellen, um genauer zu ermitteln, welche Riechstoffe es besonders sind, die während der Enfleurage von der Jasminblüte weiter produziert werden. Die Verschiedenheit beider Öle kommt außer im Geruch auch schon in den physikalischen Konstanten zum Ausdruck: so dreht z. B. das Pomadenöl rechts, das Extraktöl dagegen links. — Eine derartige Untersuchung ist seit einiger Zeit im Laboratorium von Heine & Co., wo auch bekanntlich sämtliche Jasminuntersuchungen Hesses ausgeführt worden sind, im Gange und hoffe ich darüber später Mitteilung machen zu können.

Ätherisches Cassieblütenextraktöl.

Auch von diesem Öle sind die Eigenschaften noch nicht bestimmt. Das in üblicher Weise aus einem mit Alkohol gereinigten Cassie-Extrakt, welches in den Monaten Oktober bis Dezember 1903 aus 1000 kg frischen Cassieblüten *(Acacia Farnesiana Willd.)* dargestellt worden war, gewonnene

---

[1]) Ber. 34, 2928 (1901). Hesse hat inzwischen auch selbst höhere Ölausbeuten bei seinen Versuchsextraktionen erhalten.

Digitized by Google

und nochmals rektifizierte Öl war in seiner äußeren Beschaffenheit dem Rosenöl sehr ähnlich. Es schied bei 21° kleine, flache Nadeln von Paraffin (?) aus und war bei 18° bis 19° völlig erstarrt. Es fluoresziert nicht in alkoholischer Lösung. Spez. Gewicht 1,040 bei 27°, optische Drehung — 0° 40′ bei 25° (100 mm-Rohr), Säurezahl 42,50 (auf Salicylsäure berechnet = 10,3 %) Esterzahl 114 = 30,9 % Ester, auf Salicylsäuremethylester berechnet. 1000 kg Blüten gaben 840 g ätherisches Öl, welches den eigentümlichen Geruch der Cassieblüte in hohem Maße besaß.

Die Natur der meisten, in der Cassieblüte von *Acacia Farnesiana Willd.* vorkommenden Riechstoffe ist bereits durch eine eingehende Bearbeitung des aus einer indischen Cassiepomade isolierten ätherischen Öles seitens Walbaum[1]) festgestellt worden. In demselben wurden gefunden: Benzaldehyd, Salicylsäure und deren Methylester, Benzylalkohol, Decylaldehyd und ein veilchenartig riechendes Keton. Weitere Bestandteile[2]) des Öles sind Cuminaldehyd und wahrscheinlich Linalool und Geraniol.

Schließlich wurde in dem Laboratorium der Firma Haarmann und Reimer noch ein auch im Moschuskörneröl und Lindenblütenöl vorkommender Sesquiterpenalkohol „Farnesol“[3]) aufgefunden.

Hiermit sind jedoch die in dem Öle vorhandenen Riechstoffe nicht erschöpft. Es sind vielmehr noch einige Bestandteile desselben unbekannt, die ebenfalls für das Zustandekommen des Cassiegeruchs von Bedeutung sind.

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 249 (1903).
[2]) Geschäftsbericht von Schimmel & Co., April 1903, S. 16.
[3]) D.R.P. Nr. 149603.

Digitized by Google

Außer diesen, für die Darstellung der vorstehend beschriebenen Blütenöle notwendigen Extrakten werden in Grasse noch andere, seltener in der Parfümerie gebräuchliche, hergestellt. Ich werde bemüht sein, die in denselben enthaltenen ätherischen Öle ebenfalls zu isolieren und hoffe, gelegentlich darüber berichten zu können.

Leipzig, den 7. März 1904, Chemisches Laboratorium von Heine & Co.

Digitized by Google

Thermochemische Studien;

von

Daniel Lagerlöf.[1])

Einleitung.

Nachfolgende Mitteilungen, welche in der in Helsingfors herausgegebenen Wochenschrift „Teknikern“ kürzlich veröffentlicht wurden, sind der erste ziemlich vollständige Bericht über die Resultate meiner thermochemischen Studien.

Es war im Anfange des Jahres 1901, als ich durch einen Zufall für die Thermochemie, besonders für die Berechnung der Verbrennungswärme und deren Zusammenhang mit der Konstitution, interessiert wurde, und meine ersten Resultate teilte ich dem Nordischen Kongress für Naturforscher und Ärzte in Helsingfors im Sommer 1902 in der Form eines Vortrages vor der chemischen Sektion in größter Kürze mit. Dieser Vortrag wurde durch einige Tabellen, worin die berechnete und die experimentelle Verbrennungswärme für drei Serien von Kohlenwasserstoffen nach dem Werte von Berthelot aufgenommen waren, näher beleuchtet.

Als ich später Gelegenheit bekam, die Fachliteratur zu studieren und mit Thomsens „Thermochemischen Untersuchungen“ bekannt wurde, entdeckte ich in der letzteren Arbeit die Fehler, welche im Folgenden der Gegenstand der Kritik sind. Diese Kritik, Hand in Hand mit der Entwickelung des Gegenstandes, hat eine systematische Behandlung des letzteren unmöglich gemacht.

1. Kritik von Thomsens Ableitung der thermochemischen Fundamentalkonstanten.

Im vierten Bande von Thomsens bekannten „Thermochemische Untersuchungen“, Leipzig 1886, finden sich S. 249

[1]) Mitteilung in der Sitzung des Vereins: Finska Kemistsamfundet in Helsingfors den 17. April 1903.

Digitized by Google

bis 263, besonders S. 253, 258, 260 und 262 wichtige Ableitungen thermochemischer Fundamentalwerte, Schlüsse, welche eine Berichtigung fordern.

Es war gegen Ende des letzten Jahres, als ich zum ersten Mal das Kap. 3, S. 249—253: „Einfluß des Kohlenstoffs auf die Verbrennungswärme" aufmerksam durchlas und dabei die Gleichung (38) auf S. 253: $fc = 121090^c + v_2$ bemerkte, in welcher Gleichung die Größe v_2 (Thomsens Ausdruck für den Wärmewert der doppelten Kohlenstoffbindung) keineswegs vorkommen darf. Bei fortgesetztem Lesen fand ich auf S. 258, vor allem aber S. 262 so schwer wiegende Fehler, daß es mir auf einmal klar wurde, wie Thomsen seine eigentümlichen und unrichtigen Werte für die Wärmeäquivalente der 3 Kohlenstoffbindungen erhalten konnte; gleichzeitig erhielt man eine Erklärung über die bemerkenswerte Tatsache, daß die thermochemische Forschung in der letzten Zeit in Mißkredit geraten und nunmehr, mit wenigen hervorragenden Ausnahmen, durch die übrigen Forschungsmethoden des physikalisch-chemischen Forschungsgebiets so gut wie vollständig verdrängt worden ist.

Es sind indessen nicht Thomsens Methoden der Ableitung hier in Frage; vielmehr scheinen diese zum Teil gut zu sein, und erlaube ich mir sowohl dieselben, als auch Thomsens bequeme Bezeichnungen für meine eigenen Ableitungen derselben Fundamentalwerte zu benutzen; sondern gegen Thomsens Hypothesen und Schlußfolgerungen hat sich die Kritik zu richten.

Wie ich neulich erfuhr, ist eine Kritik von Brühl über Thomsens thermochemische Resultate in der Fachliteratur erschienen, es ist mir aber trotz mehrerer Versuche nicht gelungen, dieselbe zu erlangen.[1]) Da ich indessen Thomsens Ableitungsmethoden zu meinen eigenen gemacht habe und dabei zu ganz anderen Resultaten als er selbst gelangt bin, so bringt ein vollständiger Bericht über meine eigenen Resultate notwendig eine Kritik von denen Thomsens mit sich.

[1]) Wenige Tage nachdem dieses niedergeschrieben wurde, gelang es mir, in einer Privatbibliothek Brühls ausführliche Kritik von Thomsens Resultaten in diesem Journal 35, 181—204 und 209—236 zu finden.

Digitized by Google

Im erwähnten Kap. 3 (Th. U. IV, 249) zeigt Thomsen, auf seine experimentellen Ergebnisse gestützt:

1. Daß eine Vermehrung der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül eine bedeutende Vergrößerung der Verbrennungswärme des Moleküls hervorbringt, sowie:

2. Daß die durch Aufnahme von 1 Atom Kohlenstoff in ein Molekül hervorgebrachte Vermehrung der Verbrennungswärme, abgesehen vom Aggregationszustande der Verbindung, größer ist als die Verbrennungswärme eines Atoms Kohlenstoff im freien Zustande (12 Gewichtsteilen amorphen Kohlenstoffs), welches Verhältnis in der Art erklärt wird, daß die durch die Verbrennung des amorphen Kohlenstoffs hervorgebrachte Spaltung des Kohlenstoffmoleküls in Atome einen weit größeren Kraftaufwand erfordert, als die Abtrennung einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen aus einer chemischen Verbindung. Thomsen weist dann darauf hin, daß die gesättigten Verbindungen durch Aufnahme eines Atoms Kohlenstoff in der Regel in ungesättigte Verbindungen übergeführt werden (aus den Paraffinen und deren Derivaten entstehen also die Olefine bezw. deren Derivate), und mit Anwendung seines reichhaltigen experimentellen Materials benutzt Thomsen diesen Umstand zur Herleitung der Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatoms und des Wärmeäquivalentes der doppelten Kohlenstoffbindung, indem er anfänglich die Differenzen zwischen 14 ungesättigten Kohlenwasserstoffen (bezw. Derivaten) und den entsprechenden gesättigten Verbindungen, mit einem Atom Kohlenstoff weniger, ausrechnet. So werden also von 28 Verbindungen je zwei verglichen, und die mittlere Zahl sämtlicher 14 Differenzen wird = 121090^c gefunden. Thomsen sagt dann (S. 282):

„Der so gefundene Wert 121090^c ist die Verbrennungswärme eines in einer gasförmigen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatoms um diejenige Größe vermindert, die zur Abspaltung desselben aus der Verbindung erforderlich ist. In allen Beispielen der Tabelle wird das hinzutretende Kohlenstoffatom die gesättigte Verbindung in eine ungesättigte Verbindung verwandeln, und es wird, den herrschenden Anschauungen zufolge, durch eine doppelte

Digitized by Google

Bindung an ein anderes Kohlenstoffatom geknüpft. Die Größe der durch diese Bindung entwickelten Wärmemenge ist eben der Unterschied zwischen der wahren Verbrennungswärme eines isolierten Kohlenstoffatoms und der eben gefundenen Größe 121090^c. Wird nun jene durch fc, die durch die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome entbundene Wärmemenge durch v_2 bezeichnet, so wird:

$$fc = 121090^c + v_2 \qquad (38)$$

d. h. die wahre Verbrennungswärme eines isolierten Kohlenstoffatoms ist gleich 121090^c, vermindert um die Wärmetönung der sogenannten doppelten Bindung."

Thomsen zeigt dann, daß die Differenz zwischen der Verbrennungswärme des doppelt ungesättigten Allylens und derjenigen des einfach ungesättigten Äthylens gleich 134200^c ist, und sagt darnach:

„— — — dieser Wert wird dann die wahre Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatoms um die Wärmetönung der dreifachen und einfachen Bindung vermehrt und um diejenige der doppelten Bindung vermindert, d. h.

$$fc = 134200^c + v_1 + v_3 - v_2."$$

Aus diesen Auseinandersetzungen und besonders aus den gesperrt gedruckten Worten leuchtet sehr deutlich hervor, daß Thomsen die doppelte, sowie die einfache und dreifache Kohlenstoffbindung für exothermische Bindungen hält, also Bindungen, bei deren Bildung Wärme entbunden wird, welche also eine positive Bildungswärme haben. Was für Umstände haben wohl Thomsen zu einer derartigen Ansicht bewogen? Wir können keine finden. Dagegen möchte eine nähere Betrachtung der von Thomsen selbst in Erinnerung gebrachten Tatsache, daß die durch Aufnahme eines isolierten Kohlenstoffatoms hervorgebrachte Vergrößerung der Verbrennungswärme größer ist als die Verbrennungswärme eines Atoms (12 Gewichtsteile) amorphen Kohlenstoffs in freiem Zustande, zu der entgegengesetzten Annahme führen, daß nämlich die doppelte Kohlenstoffbindung eine endothermische Bindung sei, bei deren Bildung also ein gewisser zugeführter Wärme-

Digitized by Google

überschuß gebunden wird, und bei deren Aufhebung durch die Verbrennung die nämliche Wärmemenge wieder entbunden wird. Es ist doch eben diese bei der Aufhebung der Bindung entbundene Wärmemenge, welche die Ursache zur scheinbar größeren Verbrennungswärme des Kohlenstoffatoms in gebundenem als in amorphem, ungebundenem Zustand ist. Wo können wir den Zweck der höheren Verbrennungswärme, fc, des isolierten Kohlenstoffatoms spüren, wenn beim Eintritt desselben in eine gesättigte Verbindung nicht nur die Wärmemenge $fc - fC$ unverbraucht fortginge, sondern dazu auch die Wärmemenge v_2 unbenutzt bliebe!?

Wäre das Verhalten tatsächlich ein solches, so würde es sich zweifellos beim Vergleich einer ungesättigten Verbindung mit der entsprechenden um ein Kohlenstoffatom kleineren, gesättigten Verbindung zeigen, daß das in die ungesättigte Verbindung eingetretene Kohlenstoffatom c eine niedrigere Verbrennungswärme als das amorphe Kohlenstoffatom C hätte, und zwar so, daß $fc = fC - v_2$ wäre. Und weit entfernt von der Möglichkeit, die in der Natur sonst so gewöhnliche Zweckmäßigkeit wiederzufinden, würde man mit Recht von einer Unzweckmäßigkeit und von einer Verschwendung der Energie sprechen können.

Wir brauchen aber keineswegs dergleichen Spekulationen zu Hilfe zu nehmen, um einzusehen, daß die Kohlenstoffbindungen endothermischer Natur sind, und daß dieselben also die besten Aufsammler und Erhalter freier Wärmeenergie sind, indem sie das Problem: kleinste Materie, größtmögliche Energie lösen.

Wir gehen von der Annahme aus, daß die 4 Valenzen des Kohlenstoffatomes nicht nur chemisch, sondern auch thermochemisch gleichwertig sind, welche Annahme in der Tat die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, und daß somit die Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffes bei konstantem Volumen in folgender Form ausgedrückt werden kann:

$$(C_m, H_n)\, k.V = n\,{}^1/_4 (C, H_4)\, k.V + \Sigma w_{Bw}$$

oder

$$\Sigma w_{Bw} = (C_m, H_n)\, k.V - n.\,{}^1/_4 (C, H_4)\, k.V,$$

Digitized by Google

indem wir uns Thomsens anschaulicher Bezeichnungen bedienen und beachten, daß (C_m, H_n) die molekulare Bildungswärme für eine Reaktion zwischen m Kohlenstoffatomen in amorphem Zustand und $n/2$ Wasserstoffmolekülen bezeichnet. Da es hier sich um die Summe der Bildungswärmen der Kohlenstoffbindungen handelt, welche Summe oben durch die Σw_{Bw} zum Unterschied von der Σw_{Vw}, oder der Summe der Verbrennungswärme der Kohlenstoffbindungen (der bei der Verbrennung durch die Aufhebung der Bindungen entbundenen Wärmemenge) bezeichnet wurde, so wird das Vorzeichen vor der Σw_{Bw} klare Auskunft betreffs der Natur der Kohlenstoffbindungen geben. Wenn die $\Sigma w_{Bw} > 0$ ist, so wird bei der Bildung der Kohlenstoffbindungen Wärme entbunden, und die Bindung ist exothermischer Natur; wenn aber die $\Sigma w_{Bw} < 0$ ist, so wird bei der Bildung der Kohlenstoffbindungen Wärme gebunden, und die Bindung ist endothermischer Natur, d. h. sie enthält im letzteren Fall gebundene (potentielle) Energie, welche bei der Verbrennung der Verbindung, wo die Bindung aufgehoben wird, in der Form von Wärme wieder entbunden wird.

Hier könnte vielleicht der Einwurf gemacht werden, daß die Σw die algebraische Summe von bisweilen bis zu drei verschiedenen Arten von Kohlenstoffbindungen ausmacht, welche verschiedene Vorzeichen haben könnten, und daß man deshalb vom Vorzeichen der algebraischen Summe nicht immer auf eine jede Bindung schließen könnte. Dieser Einwand verliert aber alle Kraft vor der Tatsache, daß die Σw der gesättigten Verbindungen von nur einfachen Kohlenstoffbindungen zusammengesetzt ist, und daß das Wärmeäquivalent der einfachen Kohlenstoffbindung so viel niedriger als die bezw. Wärmeäquivalente der höheren Kohlenstoffbindungen ist, daß kein Zweifel betr. des richtigen Vorzeichens für die Σw oder für eine besondere Bindung entstehen kann, wenn sogar die einfachen und die höheren Kohlenstoffbindungen unter sich verschiedene Vorzeichen hätten, was jetzt nicht der Fall ist.

Eine Kohlenstoffbindung, welche negative Bildungswärme hat, muß positive Verbrennungswärme haben und umgekehrt, woraus folgt, daß: $+ \Sigma w_{Bw} = - \Sigma w_{Vw}$

Digitized by Google

und umgekehrt: $-\Sigma w_{Bw} = +\Sigma w_{Vw}$ für eine spezielle Verbindung ist.

Um also etwas Näheres betr. der Kohlenstoffbindungen zu erfahren, führen wir in die Gleichung:

$$\Sigma w_{Bw} = (C_m, H_n)\, k.V - n.\,{}^1/_4\,(C, H_4)\, k.V,$$

die Werte der resp. Bildungswärme ein, ausgerechnet nach der allgemeinen Gleichung:

$$(C_m, H_n)\, k.V = m.(C, O_2) + n/2\,(H_2, O)\, k.V - f C_m H_n\, k.V,$$

welche Gleichung den thermochemischen Satz ausdrückt:

Die Bildungswärme einer Verbindung ist gleich der Summe der Verbrennungswärme der Bestandteile (der Bildungswärme der Verbrennungsprodukte), vermindert um die Verbrennungswärme der Verbindung.

Für die Bildungswärme des Methans haben wir also den Ausdruck:

$$(C, H_4)\, k.V = (C, O_2) + 2(H_2, O)\, k.V - f C H_4\, k.V.$$

Nach Einführung dieser Werte von $(C_m, H_n)\, k.\ V$ und $(C, H_4)\, k.\ V$ in die Gleichung:

$$\Sigma w_{Bw} = (C_m, H_n)\, k.V - n.\,{}^1/_4\,(C, H_4)\, k.V$$

haben wir:

$$\Sigma w_{Bw} = m\,(C, O_2) + n/2\,(H_2, O)\, k.V - f C_m H_n\, k.V - n/4\,[(C, O_2) + 2\,(H_2, O)\, k.V - f CH_4\, k.V];$$

$$\Sigma w_{Bw} = (m - n/4)\,(C, O_2) + n/4.f CH_4\, k.V - f C_m H_n\, k.V,$$

aus welcher letzteren Gleichung hervorgeht, daß die Σw vom Werte der Bildungswärme des Wassers nicht direkt abhängig ist.

Aus der obenstehenden Gleichung für (C, H_4) erhalten wir aber umgekehrt:

$$f CH_4\, k.V = (C, O_2) + [2(H_2, O)\, k.V - (C, H_4)\, k.V];$$

Wir addieren hinzu: $0 = +2.w_{h.h} - (+2w_{h.h})$ und erhalten somit:

$$f CH_4\, k.V = (C, O_2) + 2.2f h\, k.V - (C, 4h)\, k.V = = f C + 4 f h_c\, k.V.$$

Durch die Addition von $w_{h.h}$ (der Dissoziations- oder Spaltungswärme des Wasserstoffmoleküls) zu jedem Molekül H_2 in den Ausdrücken $(H_2, O)\, k.\ V$ und $(C, H_4)\, k.\ V$, drücken

Digitized by Google

die letztgenannten die bezw. Bildungswärmen für eine Reaktion isolierter Wasserstoffatome aus. Und der Ausdruck fh_c, welcher im Folgenden sehr oft zur Anwendung kommt, ist gleich der Verbrennungswärme eines[1]) isolierten, mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatoms $= fh - (C, h)$, oder gleich der Verbrennungswärme eines isolierten Wasserstoffatoms, vermindert um die Bildungswärme (Affinität) eines isolierten Wasserstoffatoms und eines Atom amorphen Kohlenstoffes. Der Wert von fh_c wird aus der Gleichung $fCH_4 = fC + 4fh_c$, woraus $fh_c = {}^1/_4[fCH_4 - fC]$, erhalten.

Führen wir danach in den Ausdruck für die Σw_{Bw} den eben hergeleiteten Ausdruck für fCH_4 ein, so erhalten wir:

$$\Sigma w_{Bw} = (m - n/4) fC + n/4 fC + n.fh_c k.V - fC_m H_n k.V;$$

$$fC_m H_n k.V \text{ ist aber } = fC_m H_n k.D - (n/2 + 2)\,0{,}29^2);$$

also nach Reduktion:

$$\Sigma w_{Bw} = mfC + nfh_c k.V + (n/2 + 2)\,0{,}29 - fC_m H_n k.D,$$

mittels welcher letzten Gleichung die Σw_{Bw} am bequemsten berechnet wird. Aus dieser Gleichung erhalten wir unmittelbar:

$$fC_m H_n k.D = m.fC + n.fh_c k.V + (n/2 + 2)\,0{,}29 - \Sigma w_{Bw}$$

$$= mfC + n.fh_c k.V + (n/2 + 2)\,0{,}29 + \Sigma w_{Vw},$$

mittels welcher Gleichung die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffes der Fettreihe berechnet werden kann, nachdem wir unter Mithilfe der experimentellen Werte der Verbrennungswärme den Wert der Σw kennen gelernt und eine kleine Korrektion für einige homologe Reihen angebracht haben.

Wir leiteten eben die Gleichung ab:

$$\Sigma w_{Bw} = m.fC + n.fh_c k.V + (n/2 + 2)\,0{,}29 - \text{exp.}\,fC_m H_n k.D,$$

in welcher Gleichung

$$fh_c k.V = {}^1/_4(fCH_4 k.V - fC) = {}^1/_4(fCH_4 k.D - 4.0{,}29 - fC)$$

ist und die Konstanten also folgende Werte haben:

[1]) Von anderen Wasserstoffatomen.

[2]) Vergl. das Kapitel betr. der Volumenkorrektion.

Digitized by Google

Nach Thomsen:	Nach Berthelot:
$fC = (C, O_2) = 96{,}96$ Kal.[1]),	$fC = (C, O_2) = 97{,}6$ Kal.[2]),
$fh_c k \cdot V = {}^1/_4 (211{,}93^3) - 1{,}16 - 96{,}96) = 28{,}4525$ Kal.	$fh_c k \cdot V = {}^1/_4 (213{,}5^4) - 1{,}16 - 97{,}6) = 28{,}685$ Kal.

Wir teilen hier einige Beispiele zur Anwendung der Gleichung für die Berechnung der Σw_{Bw} mit:

a) Die Σw_{Bw} für Acetylen, C_2H_2:

Nach Thomsen:		Nach Berthelot:	
$2 \cdot 96{,}96$	$= 193{,}92$ Kal.	$2 \cdot 97{,}6$	$= 195{,}20$ Kal.
$2 \cdot 28{,}4525$	$= 56{,}91$ „	$2 \cdot 28{,}685$	$= 57{,}37$ „
Vol.-Korr.	$= 0{,}87$ „	Vol.-Korr.	$= 0{,}87$ „
	$+ 251{,}70$ Kal.		$+ 253{,}44$ Kal.
$-\exp. fC_2H_2 k \cdot D$	$= -310{,}05$ „	$-\exp. fC_2H_2 k \cdot D$	$= -315{,}70$ „
$\Sigma w_{Bw} = -w_3^{Vw}$	$= -58{,}35$ Kal.	$\Sigma w_{Bw} = -w_3^{Vw}$	$= -62{,}26$ Kal.

b) Äthan, C_2H_6:

$2 \cdot 96{,}96$	$= 193{,}92$ Kal.	$2 \cdot 97{,}6$	$= 195{,}20$ Kal.
$6 \cdot 28{,}4525$	$= 170{,}72$ „	$6 \cdot 28{,}685$	$= 172{,}11$ „
Vol.-Korr.	$= 1{,}45$ „	Vol.-Korr.	$= 1{,}45$ „
	$+ 366{,}09$ Kal.		$+ 368{,}76$ Kal.
$-\exp. fC_2H_6 k \cdot D$	$= -370{,}44$ „	$-\exp. fC_2H_6 k \cdot D$	$= -372{,}80$ „
$\Sigma w_{Bw} = -w'_{Vw}$	$= -4{,}35$ Kal.	$\Sigma w_{Bw} = -w'_{Vw}$	$= -3{,}54$ Kal.

Wie wir finden, ist die eben hergeleitete Gleichung besonders bequem für Berechnung der Werte der Σw_{Bw}. Da wir indessen die numerischen Werte der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe im Folgenden brauchen werden, so ziehen wir vor, die etwas umständliche Methode mit Berechnung der Bildungswärme der Verbindungen und darauf folgender Anwendung der Gleichung: $\Sigma w_{Bw} = (C_n, H_n) - n \cdot {}^1/_4 (C, H_4)$ zu benutzen, besonders da die Werte der Bildungswärme nach Thomsens Konstanten im voraus berechnet worden sind[5]) und wir also nur die Bildungswärme nach Berthelots Werten berechnen müssen. Bei der Berechnung der letzteren kommen folgende Konstanten zur Anwendung:

$$(C, O_2) = 97{,}6, \; (H_2, O)\, k \cdot D = 69{,}0,$$

also:

---

[1]) Th. U., IV, 40. [2]) Th. U., IV, 49.
[3]) Thermochimie, II, 38. [4]) Thermochimie, II, 394.
[5]) Th. U., IV, Tab. 15, S. 268.

Digitized by Google

$$(H_2, O)\,k \,.\, V = 69{,}0 - 0{,}87 = 68{,}13 \text{ Kal.},$$

und bei Berechnung der Σw_{Bw}:

Nach Thomsen:

$$(C, H_4)\,k \,.\, V = 21{,}17 \text{ Kal., also: } {}^1/_4\,(C, H_4)\,k \,.\, V = 5{,}29 \text{ Kal.}$$

Nach Berthelot:

$$(C, H_4)\,k \,.\, V = 21{,}52 \text{ Kal., also: } {}^1/_4\,(C, H_4)\,k \,.\, V = 5{,}38 \text{ Kal.}$$

Wir stellen in der folgenden Tabelle die von uns berechneten Werte von Berthelots $(C_m, H_n)\,k \,.\, V$ zusammen, sowie die Σw_{Bw}, berechnet mittels Berthelots sowie Thomsens thermischen Konstanten. Der Vollständigkeit halber werden auch die nach Th. U., IV, 268 zitierten Werte von Thomsens $(C_m, H_n)\,k \,.\, V$, sowie die resp. Werte der Verbrennungswärme bei konstantem Druck, $f\,C_m H_n\,k \,.\, D$, welche für die Berechnung der molekularen Bildungswärme bei konstantem Volumen, $(C_m, H_n)\,k \,.\, V$, zu Grunde lagen, in die Tabelle (s. S. 283) mit aufgenommen.

Zur Erklärung der großen Differenzen der Werte der Σw_{Bw} nach Thomsen und Berthelot — auch bei solchen Kohlenwasserstoffen, deren Verbrennungswärme ähnlich dem Trimethylmethan und dem Isobutylen, von demselben Experimentator (hier Thomsen) bestimmt worden sind — mag folgende Gleichung dienen:

$$\Sigma w_{Bw}^{Th} - \Sigma w_{Bw}^{B} = -0{,}64\,(m + n/2) + 0{,}09\,n - \left[f\,C_m H_n{}^{Th} - f\,C_m H_n{}^{B}\right],$$

welche aus der Gleichung:

$$\Sigma w_{Bw}^{Th} - \Sigma w_{Bw}^{B} = m\left[(C, O_2)^{Th} - (C, O_2)^{B}\right] + n/2\left[(H_2, O)^{Th} - H_2, O)^{B}\right]$$
$$\left[f\,C_m H_n{}^{Th} - f\,C_m H_n{}^{B}\right] - n/4\left[(C, H_4)^{Th} - (C, H_4)^{B}\right]$$

abgeleitet wurde.

Beispiel. Dipropargyl, $C_6 H_6$.

Nach der Tabelle I:

$$\Sigma w^{Th} = -128{,}94 \text{ Kal.}$$
$$-\Sigma w^{B} = +\ 94{,}44 \text{ „}$$
$$\text{Diff.} = -\ 84{,}50 \text{ Kal.}$$

Anderseits gibt die obige Gleichung:

$$\Sigma w^{Th} - \Sigma w^{B} = -0{,}64 \,.\, 9 + 0{,}09 \,.\, 6 - [882{,}88 - 853{,}6] = -84{,}50 \text{ Kal.}$$

Digitized by Google

Tabelle I, die Werte in Kilogrammkalorien der molekularen Bildungswärme und der Σw für die Kohlenstoffbindungen einiger Kohlenwasserstoffe enthaltend, nach Thomsens sowie Berthelots Konstanten berechnet.

	Nach Thomsen:			Nach Berthelot:		
	$f C_m H_n k . D$	$(C_m, H_n) k . V$	Σw_{Bw}	$f C_m H_n k . D$	$(C_m, H_n) k . V$	Σw_{Bw}
Methan, CH_4	211,93	+ 21,17	± 0,0	213,5	+ 21,52	± 0,0
Äthan, C_2H_6	370,44	+ 27,40	— 4,34	372,3	+ 28,74	— 3,54
Propan, C_3H_8	529,21	+ 33,37	— 8,95	528,4	+ 38,66	— 4,38
Trimethylmethan, $CH(CH_3)_3$	687,19	+ 40,13	— 12,77	687,19 [1]	+ 45,88 [1]	— 7,92 [1]
Tetramethylmethan, $C(CH_3)_4$	847,11	+ 44,95	— 18,58	—	—	—
Dipropyl, $C_3H_7.C_3H_7$	—	—	—	991,2 [2]	+ 78,92 [2]	— 1,40 [2]
Diisopropyl, $(CH_3)_2.CH.CH.(CH_3)_2$	999,20	+ 57,60	— 16,46	—	—	—
Heptan, C_7H_{16}	—	—	—	1152,8 [2]	+ 78,84 [2]	— 7,24 [2]
Hexadekan, $C_{16}H_{34}$	—	—	—	2558,6 [2]	+166,72 [2]	— 16,20 [2]
Eikosan, $C_{20}H_{42}$	—	—	—	3182,5 [3]	+206,9 [3]	— 19,06 [3]
Äthylen, C_2H_4	333,35	— 3,29	— 24,46	341,1	— 8,48	— 30,00
Propylen, C_3H_6	492,74	+ 2,06	— 29,68	499,3	— 0,66	— 32,94
Trimethylen, C_3H_6	499,43	—	—	507,0	— 8,86	— 40,64
Isobutylen, $(CH_3)_2.C:CH_2$	650,62	+ 8,92	— 33,40	650,62 [1]	+14,06 [1]	— 28,98 [1]
Amylen, C_5H_{10}	—	—	—	804,0	+26,68	— 27,12
Isoamylen, $(CH_3)_2.C:CH.CH_3$	807,63	+ 16,65	— 36,25	—	—	—
Diallyl, $C_3H_5.C_3H_5$	932,82	— 11,58	— 64,48	904,3	+23,98	— 29,82
Acetylen, C_2H_2	310,05	— 47,77	— 58,35	315,7	— 51,50	— 62,26
Allylen, C_3H_4	467,55	— 40,53	— 61,70	473,0	— 42,78	— 64,30
Dipropargyl, $CH:C.CH_2.CH_2.C:CH$	882,88	— 97.20	— 128,94	858,60	— 62,16	— 94,44
Benzol, C_6H_6	799,35	— 18,67	— 45,41	784,10	+ 7,34	— 24,94
Toluol, C_7H_8	955,68	— 5,26	— 47,58	933,80 [2]	+23,66 [2]	— 19,38 [2]
Mesitylen C_9H_{12} (1,3,5)	1282,31	— 2,41	— 65,89	1251,60 [2]	+37,90 [2]	— 26,66 [2]
Pseudocumol, C_9H_{12} (1,3,4)	1281,51	— 1,59	— 65,07	—	—	—

[1]) f von Thomsen. [2]) Flüssig, f von Stohmann. [3]) Feste Form, f von Stohmann.

Digitized by Google

Hier ist Thomsens Wert für die Verbrennungswärme, 882,88 Kal.[1]), ein sehr guter, während der Wert von Berthelot, 853,6 (gaz.)[2]), um etwa 29 Kal. zu niedrig ist, wahrscheinlich in Folge unvollständiger Verbrennung und Reinheit. Berthelot sagt selbst an der zitierten Stelle betr. des Dipropargyls:

„Ce corps est liquide sous la pression normale. Il est extrêmement altérable et mêlé de produits de condensation. Sa combustion s'opère mal. D'après M. Griner c'est un mélange de deux isomères."

Beispiel: Trimethylmethan, C_4H_{10}.

Nach Tabelle I:

$$\Sigma w^{Th} = -12{,}77 \text{ Kal.}$$
$$-\Sigma w^{B} = +7{,}92 \text{ „}$$
$$\text{Diff.} = -4{,}85 \text{ Kal.}$$

Anderseits gibt die obige Gleichung:

$$\Sigma w^{Th} - \Sigma w^{B} = -0{,}64 . 9 + 0{,}09 . 10 \pm 0 = -4{,}86 \text{ Kal.}$$

Daß die Differenz in diesem Falle beinahe 5 Kal. wird, ungeachtet Thomsens f in beiden Fällen für die Berechnung zugrunde lag, weist deutlich darauf hin, von welcher großen Bedeutung es ist, daß richtige Werte für die Fundamentalkonstanten zur Anwendung kommen. Wie wir im Folgenden finden werden, liegt der richtige Wert von fC zwischen Thomsens und Berthelots Werten, etwas näher denen Thomsens. Der richtige Wert von fH_2 dagegen überragt Thomsens fH_2 um etwa 1,3 Kal., Berthelots um etwa 0,3 Kal. Der richtige Wert der dritten Konstante ist $fCH_4k.D = 213{,}56$, welche Zahl mit Berthelots im Jahre 1881 mittels der Explosionsmethode erhaltenen 213,5 Kal.[3]) und mit Thomsens ungefähr gleichzeitig erhaltenen 213,53 Kal.[4]) fast identisch ist. Sie differiert aber bedeutend von Thomsens 211,93 Kal.[5]), welche Zahl, das Mittel von neun

[1]) Th. U., IV, S. 76 u. 222, Tab. I.
[2]) Thermochimie, II, 416.
[3]) Ann. Chim. [5] XXIII, 178.
[4]) Dies. Journ. [2] **23**, 158 (1881).
[5]) Th. U., IV, S. 49.

Digitized by Google

Bestimmungen, Thomsen als den definitiv richtigen annahm, ungeachtet er früher das eben erwähnte Resultat, 213,53 Kal., erhalten hatte. 5 Jahre später erhielt er die Werte 214,29 und 213,29, Mittel: 213,79.[1]) Die Zahl 211,93 erhielt er mit Methan, das durch vorsichtige Erwärmung von Natriumacetat mit Natronkalk und Reinigung des Gases mittels konzentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure und Kupferchlorür hergestellt war. Den Wert 213,79 aber erhielt er mit Methan, aus Zinkmethyl und verdünnter Salzsäure, das er wie im vorigen Falle gereinigt hatte.

Die obenstehende Tabelle bietet Vieles von Interesse dar, und wir werden später zu derselben zurückkommen. Zunächst war unsere Absicht, etwas Näheres betr. der Kohlenstoffbindungen zu erfahren. Wir stellen die Frage: Von welcher Natur sind die Kohlenstoffbindungen? Ist die Σw positiv oder negativ? Und die Antwort ist, insofern die Annahmen richtig sind, auf welchen sich unsere Rechnung gründet, so deutlich wie möglich: die Σw_{Bw} ist negativ in den sämtlichen Reihen, und die Kohlenstoffbindungen, sowohl die einfachen wie die doppelten und dreifachen Bindungen, sind alle endothermischer Natur, wenigstens bei den Kohlenwasserstoffen; es ist keine Veranlassung zu der Annahme, daß dieselben nicht auch bei den übrigen Körperklassen derselben Natur wären.

Aus der endothermischen Natur der Kohlenstoffbindungen folgt aber, daß bei dem Verbrennungsprozesse die in den Kohlenstoffbindungen angesammelte Energie in der Form von Wärme entbunden werden muß, und also muß mit Notwendigkeit diese Kohlenstoffbindungswärme einen Teil der Verbrennungswärme ausmachen und also in dem Zifferwert eingeschlossen sein, welcher die Kalorienzahl der Verbrennungswärme angibt.

Streng genommen, ist dieses Resultat ein Teil unserer ursprünglichen Annahme. Denn, da wir $(C_n, H_n) = n.\,{}^1/_4\,(C, H_4) + \Sigma w_{Bw}$ setzten, so nahmen wir damit auch an, daß die Σw_{Bw} im Zahlenwert der molekularen Bildungswärme eingeschlossen

[1]) Th. U., IV, S. 49.

Digitized by Google

sei. Daraus folgt aber, daß die Σw_{Bw} auch im Zahlenwert der Verbrennungswärme eingeschlossen sei, weil nach der Gleichung:

$$fC_mH_n = m(C, O_2) + n/2(H_2, O) - (C_m, H_n)$$

die Verbrennungswärme eine Funktion der Bildungswärme ist und zur letzteren in umgekehrtem, arithmetischen Verhältnisse steht.

Ist aber die Σw_{Bw} im Zahlenwert der Verbrennungswärme eingeschlossen, so folgt daraus, daß die Differenz der Σw_{Bw} auch in der Differenz zwischen den Zahlenwerten der Verbrennungswärme zweier Verbindungen eingeschlossen ist, also auch in der Differenz: $fC_mH_n - fC_{m-1}H_n$, und daß also Thomsens Gleichung

$$fc = 121090^c + v_2$$

unrichtig ist und durch die Gleichung: $fc = a$, wenn $a =$ dem richtigen Wert der mittleren Zahl der Differenzen: $fC_mH_n - fC_{m-1}H_n$ ist, ersetzt werden muß. Mit anderen Worten: Die Wärmegröße v_2 oder das Wärmeäquivalent der doppelten Kohlenstoffbindung darf unter keinen Verhältnissen als besonderer Wert im Ausdrucke für fc vorkommen.

Aus denselben Gründen muß auch Thomsens oben[1]) zitierte Gleichung:

$$fc = 184200^c + v_1 + v_2 - v_3$$

als unrichtig verworfen werden, sie muß lauten: $fc = b$, wenn $b =$ der richtigen mittleren Zahl der Differenzen: $fC_mH_{2m-2} - fC_{m-1}H_{2m-2}$ ist.

Aus dem oben Gesagten folgt, da $fc = a = fC_mH_{2m} - fC_{m-1}H_{2m}$ und andererseits $fc = b = fC_mH_{2m-2} - fC_{m-1}H_{2m-2}$ ist, wenn fc konstant ist, was wohl angenommen werden muß, daß die Differenz $fC_mH_{2m} - fC_{m-1}H_{2m}$ der Differenz $fC_mH_{2m-2} - fC_{m-1}H_{2m-2}$ gleich würde. Inwieweit die Übereinstimmung auch in der Tat existiert, das werden wir im Folgenden erfahren.

Zunächst werden wir jetzt die Bedeutung einiger verschiedener Ausdrücke für die Bildungswärme untersuchen, da

[1]) Th. U., IV, S. 253.

Digitized by Google

die letztere schon an und für sich, aber auch als Hilfsquantität im thermochemischen Kalkül, von sehr großer Bedeutung ist. Dazu diene ein kurzes Kapitel betr. der Volumkorrektion sowohl der Verbrennungs- als der Bildungswärme.

2. Verschiedene Ausdrücke für die Bildungswärme. Die Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls.

Betrachten wir näher die in der Gleichung:

$$(C_m, H_n) = m\,(C, O_2) + n/2\,(H_2, O) - f\,C_m H_n$$

enthaltenen Quantitäten, so finden wir, daß die Bildungswärme (H_2, O) des Wassers die Verbrennungswärme eines Moleküls Wasserstoff ausdrückt, während im Wasser selbst wie im Kohlenwasserstoff $C_m H_n$ von einander isolierte Wasserstoffatome enthalten sind. Der Kohlenstoff ist überall amorpher Kohlenstoff, nicht isolierte Atome.

Die Bildungswärme, welche in dieser Weise erhalten wird, die sogenannte molekulare Bildungswärme, sollte eigentlich durch $(C_m, n/2\,H_2)$ bezeichnet werden, obgleich man der Kürze und der Bequemlichkeit halber meist (C_m, H_n) schreibt.

Von der molekularen Bildungswärme $(C_m, n/2\,H_2)$ oder (C_m, H_n) können wir, nachdem wir den richtigen Wert der Dissoziations- oder Spaltungswärme für das Atom des Kohlenstoffmoleküls kennen gelernt, zur Bildungswärme (c_m, H_n) numerisch leicht übergehen, welche letztere wir die halbwahre Bildungswärme nennen könnten, und welche die Wärmetönung[1]) — hier die Wärmeentbindung — bei einer Reaktion zwischen $n/2$ Wasserstoffmolekülen und m isolierten Kohlenstoffatomen ausdrückt.

Bezeichnen wir die Dissoziationswärme für das Atom (12 Gewichtsteile) des Kohlenstoffmoleküls durch $w_{c.c}$, so haben wir nämlich:

Molekulare $(C_m, H_n) + m\,.\,w_{c.c} = (c_m, H_n)$ = der halbwahren[2]) Bildungswärme des Kohlenwasserstoffes $C_m H_n$. Die ganzwahre Bildungswärme oder die Affinitätswärme,

---

[1]) Kann sowohl positiv als negativ sein.

[2]) Nach Thomsen die reduzierte Bildungswärme P. Siehe Th. U. IV, S. 268 und die Tab. 15, S. 268.

Digitized by Google

(c_m, h_n), welche die Wärmetönung bei einer Reaktion zwischen n isolierten Wasserstoffatomen und m isolierten Kohlenstoffatomen ausdrückt, können wir leider nicht numerisch herleiten, weil wir die Größe der Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls nicht kennen. Bezeichnen wir die letztere durch $w_{h.h}$ pro Molekül Wasserstoff, so würde der analytische Ausdruck für die Affinitätswärme sein:

$$(c_m, h_n) = \text{molekulare } (C_m, H_n) + m.w_{c.c} + n/2.w_{h.h} = \text{der halbwahren } (c_m, H_n) + n/2.w_{h.h}.$$

Umgekehrt können wir selbstverständlich von der Affinitätswärme (c_m, h_n) zur halbwahren oder zur molekularen Bildungswärme nach den Gleichungen:

$$(c_m, h_n) - n/2.w_{h.h}$$

= der halbwahren Bildungswärme, und

$$(c_m, h_n) - m.w_{c.c} - n/2.w_{h.h}$$

= der molekularen Bildungswärme gelangen.

Da die Kenntnis der Größe der Dissoziations- oder Spaltungswärme des Wasserstoffmoleküls von allergrößter Bedeutung wäre, so haben wir Versuchen, diese wichtige Quantität in verschiedener Weise abzuleiten, mehrere Monate intensiver Arbeit gewidmet. Wiederholt und nach verschiedenen Methoden haben wir dabei den Wert $w_{h.h} = -3{,}6$ Kal. erhalten, aber immer ist irgend ein Umstand oder eine Lücke im Gange der Ableitung entdeckt worden, welche verursacht hat, daß das Resultat als fehlerhaft oder wenigstens unsicher betrachtet werden mußte. Jedenfalls darf man es als sehr wahrscheinlich ansehen, daß die Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls einen niedrigen numerischen Wert hat, nicht über 5,4 Kalorien.

Wenn wir also im allgemeinen vorläufig außer Stande sind, von der molekularen und von der halbwahren Bildungswärme zur Affinitätswärme numerisch zu gelangen und umgekehrt, so gibt es indessen Fälle, wo wir einen solchen Übergang finden können. Dies trifft zu, wenn wir es mit Differenzen zwischen den Bildungswärmen zweier Kohlenwasserstoffe mit derselben Zahl von Wasserstoffatomen zu tun haben, weil in jenen Differenzen $w_{h.h}$ eliminiert wird.

Digitized by Google

Und das kommt im thermochemischen Kalkül sehr oft vor, wie wir im Folgenden finden werden.

Kapitel 3. Die Volumkorrektion der Verbrennungs- und der Bildungswärme.

Bei den meisten chemischen Reaktionen, an denen gasförmige Stoffe teilnehmen, tritt eine nicht unbedeutende Veränderung der Volume ein, von einer entsprechenden Wärmetönung begleitet, für welche eine Korrektion angebracht werden muß.

Wenn also v gleich der Summe der gasförmigen Moleküle der Agentien und v' gleich der entsprechenden Summe der Produkte ist, so zeigt das Vorzeichen der Differenz $v - v'$ ob die Umsetzung von einer Ausdehnung oder von einer Kontraktion des Volumens begleitet worden ist. Ist $(v - v') > 0$, also $v > v'$, so ist Kontraktion vorhanden, wobei für jede verschwindende Volumeinheit die Wärmemenge 0,58 Kal.[1]) entbunden und dadurch die Reaktionswärme vergrößert worden ist. Die erforderliche Korrektion wird also: $= -(v - v')\ 0{,}58$ Kal.

Wenn aber $(v - v') < 0$ ist, also $v < v'$, so hat eine Ausdehnung des Volums stattgefunden, wobei für jede hinzukommende Volumeinheit die Wärmemenge 0,58 Kal. für die äußere Arbeit, welche die Ausdehnung des Volums repräsentiert, in Anspruch genommen werden, und also die Reaktionswärme zu niedrig wird. Die Korrektion wird in diesem Falle $= +[-(v - v')\ 0{,}58] = -(v - v')\ 0{,}58$ Kal.

Da nun in der Regel alle thermochemischen experimentellen Resultate für konstanten Druck gültig sind, so geschieht die erforderliche Korrektion zum konstanten Volumen, oder mit anderen Worten: die Eliminierung der für die Reaktionswärme als solche fremden Wärmetönung, welche mit der Änderung des Volums zusammenhängt, in der Weise, daß man von dem angegebenen Werte bei konstantem Druck die Quantität: $(v - v')\ 0{,}58$ Kal. abzieht.

---

[1]) Streng genommen (nach Berthelot: Thermochimie, II, 8): $0{,}5424 + 0{,}002.t$, wenn t die Temperatur in Celsius-Graden ist.

Digitized by Google

Wird nun die Annahme gemacht, daß die Kohlenwasserstoffe direkt durch Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff gebildet werden könnten, so würde also der Kohlenwasserstoff $C_m H_n$ nach folgender Reaktionsformel gebildet werden:

$$C_m + n/2\, H_2 = C_m H_n \text{ (gasförmig).}$$

v entspricht hier $n/2$ Vol., v' ist $= 1$ Vol. (Molekül). Die Bildungswärme bei konstantem Volum wird also:

$$(C_m, H_n)\, k.V = (C_m, H_n)\, k.D - (n/2 - 1)\, 0{,}58 = (C_m, H_n)\, k.D - (n - 2)\, 0{,}29.$$

Die vollständige Verbrennung aber des Kohlenwasserstoffs $C_m H_n$ vollzieht sich nach der Reaktionsformel:

$$C_m H_n + (m + n/4)\, O_2 = m.CO_2 + n/2.H_2O$$
$$1 + (m + n/4) \qquad m \qquad \text{flüssig} = 0.$$

Bei der Verbrennung werden also $n/2$ Vol. (Moleküle) gasförmigen Wassers gebildet; da aber das Wasser zum flüssigen Wasser kondensiert wird, dessen Volum vernachlässigt werden kann, so wird:

$v = 1 + m + n/4$, $v' = m$, also: $v - v' = (1 + n/4)$ Vol., und die Korrektion wird also $= -(n/4 + 1)\, 0{,}58 = -(n/2 + 2)\, 0{,}29$ Kal., welche Korrektion an $fk.D$ anzubringen ist, um $fk.V$, den richtigen Ausdruck für die Reaktionswärme bei der Verbrennung, zu erhalten. Wir haben also:

$$fC_m H_n\, k.V = fC_m H_n\, k.D - (n/2 + 2)\, 0{,}29.$$

Wenn 1 Mol. Wasserstoff zu flüssigem Wasser verbrannt wird, nach der Reaktionsformel:

$$H_2 + {}^1/_2\, O_2 = \underbrace{H_2O}_{\text{flüssig}},$$

so wird $v = 1\,{}^1/_2$, $v' = 0$, und man hat also:

$$(H_2, O)\, k.V = (H_2, O)\, k.D - 1\,{}^1/_2 . 0{,}58 = (H_2, O)\, k.D - 0{,}87.$$

Bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd nach der Reaktionsformel: $C + {}^1/_2\, O_2 = CO$, wird $v - v' = -{}^1/_2$, und man hat:

$$(C, O)\, k.V = (C, O)\, k.D + 0{,}29 \text{ Kal.}$$

Bei der Bildung der Kohlensäure aus amorphem Kohlenstoff tritt keine Volumenänderung ein.

Digitized by Google

Kapitel 4. Fortgesetzte Kritik von Thomsen.

Im Kap. 5: „Verbrennungswärme eines isolierten Kohlenstoffatoms" sagt Thomsen:[1])

„Oben fanden wir, daß das Eintreten von einem Atom Kohlenstoff in eine gesättigte Verbindung, wodurch dieselbe in eine ungesättigte Verbindung, d. h. eine Verbindung mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome übergeht, die Verbrennungswärme um 121090° vermehrt, und daß dieser Wert die Verbrennungswärme eines isolierten Kohlenstoffatomes angibt, vermindert um den Wert der sogenannten doppelten Bindung; wir werden jetzt versuchen, die absolute Größe desselben zu ermitteln. Das Kohlensäuremolekül kann als ein gesättigtes Molekül angesehen werden; wenn dasselbe ein Atom Kohlenstoff aufzunehmen im Stande wäre, so würde dadurch die Verbindung

$$OC:CO$$

entstehen, und die Verbrennungswärme des neuen Moleküls würde dann um 121090° größer[2]) als diejenige der Kohlensäure werden. Die Verbrennungswärme der Kohlensäure ist aber Null, und folglich sollte die des entstehenden Moleküls 121090° werden.[2]) Nun spaltet sich aber ein Molekül Kohlensäure durch Aufnahme eines Atoms Kohlenstoff in zwei Moleküle Kohlenoxyd, wobei die doppelte Bindung aufgehoben wird und das Volum sich gleichzeitig auf das doppelte ausdehnt; die Ausdehnung nimmt 580° in Anspruch. Die Verbrennungswärme des entstandenen Produkts muß folglich um den Wert der aufgehobenen doppelten Bindung plus 580° höher als 121090° ausfallen. Tatsächlich ist nun die Verbrennungswärme zweier Mol. Kohlenoxyd 135920°, und folglich wird die Verbrennungswärme eines isolierten Atoms Kohlenstoff

$$fc = 121090^c + v_2 = 135920^c - 580^c \qquad (41)$$

Diese Formel gibt nun erstens den gesuchten Wert:

$$fc = 135340^c,$$

---

[1]) Th. U., IV, 257.

[2]) Warum nicht: $121090^c + v_2 (= fc)$?

Digitized by Google

d. h. die Verbrennungswärme eines isolierten Kohlenstoffatoms erreicht den Wert von 135340^c; dann aber auch die Größe der sogenannten doppelten Bindung zweier Atome Kohlenstoff

$$v_2 = 14250^c,$$

d. h. zwei Kohlenstoffatome, welche mit einander durch eine sogenannte doppelte Bindung verknüpft werden, entwickeln durch diese Bindung eine Wärmemenge von 14250^c."

Thomsen hat bei dieser Ableitung zwei neue Fehler begangen, nämlich:

1. die Ableitung, wie Brühl in seiner oben erwähnten Kritik bemerkt hat, auf die bisher unbewiesene Annahme gegründet, daß die beiden Atome des Sauerstoffmoleküls thermisch gleichwertig seien, woraus folgen würde, daß fc gleich $2fCO$ wäre, welche Gleichheit Thomsen ohne weiteres der Ableitung zu Grunde gelegt hat. Indessen kann eine Änderung der Wertigkeit von IV (in der Kohlensäure) bis II (im Kohlenoxyd) in einer thermochemischen Rechnung, bei der Valenzen und Sättigungsverhältnisse eine so große Rolle spielen, unmöglich mit Stillschweigen übergegangen werden. Wir kommen im Folgenden auf diese Frage zurück.

2. die Volumenkorrektion unrichtig oder unvollständig ausgeführt. Wenn ein Mol. Kohlensäure imstande wäre — wenn auch nur momentan — ohne Zersetzung ein isoliertes Kohlenstoffatom, c, in sich aufzunehmen, so würde dadurch die hypothetische Verbindung $OC:CO$ entstehen, welche indessen in zwei Mol. Kohlenoxyd gleich zerfallen würde.[1]) Thomsen hat nicht vergessen, die Volumenkorrektion für den letzten Prozeß anzubringen, aber die bei der Bildung der hypothetischen Verbindung $OC:CO$ erforderliche Volumenkorrektion hat er gänzlich übersehen.

Ein isoliertes Kohlenstoffatom muß als gasförmig betrachtet werden und also 1 Volum repräsentieren. Der Ver-

[1]) Vergl. Thomsens Darstellung hier oben.

Digitized by Google

lauf wird also folgender, wenn Berthelots Bezeichnungsart zur Anwendung kommt.

$$c + CO_2 = OC:CO \quad . \; . \quad + 0{,}58 \text{ Kal. (Kontraktion)}$$
$$OC:CO = 2\,CO \; . \; . \; . \; . \quad - 0{,}58 \text{ Kal. (Ausdehnung)}$$
$$\text{Also: } c + CO_2 = 2\,CO \; . \; . \; . \; . \quad \pm 0.$$

Aus der Gleichung: $c + CO_2 = 2\,CO$ folgt aber nicht thermochemisch, daß $fc + fCO_2 = 2fCO$ oder, da $fCO_2 =$ Null ist, daß $fc = 2fCO$ wäre, denn die Wertigkeit des Kohlenstoffs im Kohlenoxydmolekül ist doch eine andere als in der hypothetischen Verbindung $OC:CO$, was in der thermochemischen Berechnung unbedingt zum Ausdruck kommen muß. Wir kommen im Folgenden auf diese Frage zurück.

Übrigens muß selbstverständlich fc mit dem — aus dem Gesichtspunkte der Affinität — wirklichen, also mit dem volumkorrigierten Werte: $2fCOk.V$ und nicht, wie Thomsen es macht, mit dem experimentell gefundenen Werte: $2fCOk.D$ (135920^c nach Thomsen) verglichen werden. Diese zwei von Thomsen versäumten Volumkorrektionen kompensieren sich zufälligerweise, und Thomsen erhält somit das Endresultat: $fc = (2fCOk.D - 0{,}58)$ Kal. $(= 2fCOk.V)$.

Einen Fehler von etwa 7 Kal. bringt dagegen Thomsens unberechtigte Annahme mit sich, daß fc gleich $2fCO$ wäre, NB. unberechtigte, da keine Erklärung betr. der Valenz- und Sättigungsverhältnisse innerhalb des Kohlenoxydmoleküls gegeben wird. Und für die Ableitung von v_2 ist offenbar Thomsens früher erwähnte Schlußfolgerung: $fc = 121090^c + v_2$, welcher Fehler betr. der hypothetischen Verbindung $OC:CO$ hier konsequent[1]) wiederholt wird, von verhängnisvollem Einfluß. Hierzu kommt außerdem, daß die mittlere Zahl 121090^c um etwa 8,5 Kal. zu niedrig ist, dieses hauptsächlich infolge einer ganz speziellen und durchgehenden Unrichtigkeit experimenteller Natur bei ganzen Gruppen von Bestimmungen Thomsens.

[1]) Doch nicht vollkommen konsequent. Wäre Thomsen vollkommen konsequent gewesen, so hätte er für die hypothetische Verbindung $OC:CO$ die Verbrennungswärme: $(121090^c + v_2) + v_2 = 121090^c + 2v_2$ — außer der Volumenkorrektion — erhalten, und sein Wert v_2 wäre dann ungefähr: $^1/_2 . 14250^c =$ etwa 7 Kal. geworden.

Digitized by Google

Dies gilt besonders für die Olefine, aber auch, nur nicht in so hohem Grade, für die Acetylene, im Allgemeinen also für die ungesättigten Reihen. Wir werden hier dieses Verhältnis etwas näher untersuchen, indem wir einen

Vergleich zwischen Thomsens und Berthelots experimentellen Resultaten für die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe anstellen.

Wenn man Thomsens und Berthelots Werte der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe in der obenstehenden Tabelle I mit einander vergleicht, so wird man leicht finden, daß die wenigen von den beiden Experimentatoren untersuchten Kehlenwasserstoffe der Paraffinreihe um nicht mehr als höchstens 2 Kal. differieren, und daß die Differenzen nach verschiedener Richtung gehen. Also hat Thomsen gefunden bei *k.D*: für Methan und Äthan, bezw. 211,93 Kal. und 370,44 Kal., während Berthelots bezw. Berthelots und Matignons entsprechenden Werte: 213,5 Kal. und 372,3 Kal. sind. Für Propan hat Thomsen 529,21 Kal., Berthelot und Matignon 528,4 Kal. gefunden, Alles bei konstantem Druck.

Ganz anders stellt sich die Sache bei einem Vergleich der Werte für die Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe. So fand Thomsen für Äthylen, Propylen und Trimethylen[1]) die Werte: 333,35, 492,74 und 499,43 Kal., während die entsprechenden Werte nach Berthelot und Matignon: 341,1, 499,3 und 507,0 Kal. sind. Thomsens Bestimmungen der Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe sind also ziemlich konstant 6—8 Kal. niedriger als die Berthelots und Matignons, und wir werden im Folgenden finden, daß es Berthelots und Matignons Werte sind, welche als die richtigen zu betrachten sind.

Für das Diallyl mit zwei doppelten Bindungen hat Thomsen den höheren Wert, 932,82 Kal. bei *k.D*, gefunden, während Berthelot und Ogier nur 904,3 Kal. (gaz.)[2]) ge-

---

[1]) Das Trimethylen sollte eigentlich nicht als zur Olefinreihe gehörig angesehen werden.

[2]) Berthelot, Thermochimie II, 415.

Digitized by Google

funden haben. Wäre nun der richtige Wert = 939,3 Kal., wie es nach der Berechnung der Fall ist, so würde Thomsen auch für diese Verbindung einen um 6,5 Kal. zu niedrigen Wert gefunden haben, während Berthelots und Ogiers Wert um 35—36 Kal. zu niedrig wäre, wahrscheinlich weil die untersuchte Verbindung nicht ganz reines Diallyl war. Wir wagen indessen keine sichere Behauptung betr. der Verbrennungswärme des Diallyls, resp. betr. Thomsens oder Berthelots und Ogiers experimenteller Bestimmungen derselben aufzustellen, weil wir unsere Untersuchung über diese Verbindung noch nicht zum Abschluß gebracht haben.

Suchen wir darnach in der Tabelle I die wenigen von den beiden Experimentatoren ausgeführten Bestimmungen der Acetylenreihe auf, so finden wir, daß auch hier Thomsens Bestimmungen niedriger sind, doch nicht in gleich hohem Grade. So hat Thomsen gefunden: für Acetylen und Allylen bezw. 310,05 Kal. und 467,55 Kal., während Berthelot für das Acetylen: 315,7 Kal. und Berthelot und Matignon für das Allylen 473,0 Kal. fanden, alles bei *k.D.* Thomsens Werte sind also hier um etwa 5,5 Kal. niedriger, und wir werden im Folgenden finden, daß auch hier Berthelots bezw. Berthelots und Matignons Bestimmungen als die richtigsten zu gelten haben.

Im Zusammenhange mit den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe verdient das Dipropargyl mit zwei dreifachen Bindungen erwähnt zu werden. Für diesen Kohlenwasserstoff fand Thomsen eine Verbrennungswärme von 882,88 Kal. bei *k.D*, welcher Wert sehr gut ist. Dagegen ist Berthelots Wert 853,6 Kal. bei *k.D*, wie schon früher bemerkt wurde, um etwa 29 Kal. zu niedrig, was Berthelot selbst bewußt gewesen zu sein scheint (s. oben).

Wie wir gefunden haben, sind es also drei Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe und zwei der Acetylenreihe, wie außerdem wahrscheinlich ein sechstes (das Diallyl), alle ungesättigt, deren Verbrennungswärme nach Thomsens Bestimmungen viel zu niedrig sind. Leider sind nur wenige Bestimmungen derselben Kohlenwasserstoffe von den beiden Experimentatoren ausgeführt worden, wodurch die Bearbeitung des Materials, mit der Absicht, die thermochemischen Gesetze zu entdecken,

Digitized by Google

durch eine sogenannte doppelte Bindung verknüpft sind. Die Bildungswärme der beiden Körper muß folglich um die der doppelten Bindung entsprechende Wärmemenge, für welche wir oben S. 258 14250° fanden, verschieden sein.[1]) Nun ist aber der Unterschied

$$73470^{c} - 14250^{c} = 59220^{c}$$

die Reaktionswärme der zwei Moleküle Wasserstoff auf zwei Atome Kohlenstoff, während die Bildungswärme des Methans 59550° diejenige von zwei Mol. Wasserstoff auf ein Atom Kohlenstoff wird; die beiden Größen sind als identisch anzusehen, und die Wasserstoffatome werden folglich mit gleicher Stärke gebunden, sie mögen alle vier an dasselbe Kohlenstoffatom geknüpft oder zwischen zweien verteilt werden."[1])

Wenn man diese Auseinandersetzungen liest, muß man sich fragen: Wie ist es doch möglich, daß Thomsen einen so äußerst wichtigen Umstand gänzlich hat übersehen können, daß nämlich die „reduzierte" (halbwahre) Bildungswärme (c_m, H_n)[2]) die Affinität zwischen isolierten Kohlenstoffatomen und molekularem Wasserstoff ausdrückt und also keineswegs, wenigstens nicht direkt, als Grundlage für eine Untersuchung der Bindungen der Kohlenstoffkette dienen kann? Schon à priori möchte es doch einem jeden selbstverständlich sein, daß keine Bindungen zwischen isolierten Kohlenstoffatomen bestehen können. Von unter sich gebundenen, isolierten Kohlenstoffatomen zu sprechen, ist doch ein offenbarer Widerspruch.

Es ist nicht die Differenz $(c_m, H_n) - (c_{m-1}, H_n)$, sondern die Differenz $(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n)$, welche dem numerischen Wert von v_2 gleich ist, wie wir sofort zeigen werden.

Betrachten wir die beiden Ausdrücke (c_m, h_n) und (c_{m-1}, h_n), so finden wir, daß beide die wahre Affinitätswärme zwischen n isolierten Wasserstoffatomen und einem Überschusse[3]) isolierter Kohlenstoffatome ausdrücken.

---

[1]) Kursiv vom Verf. [2]) Thomsens *P*.

[3]) Nur in (c, h_4) gehen äquivalente Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff ein.

Digitized by Google

Diese Affinitätssummen, deren Größe nur von der Zahl der Wasserstoffatome abhängig ist, müssen beide $= n\,(c, h)$ sein und also (für alle Kohlenwasserstoffe) unter sich gleich sein, wenn (c, h) oder die Affinität zwischen einer Kohlenstoff- und einer Wasserstoffvalenz(-atom) als bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck konstant angenommen wird.

Also: die Affinitätssumme (c_m, h_n) = der A. (c_{m-1}, h_n).

Wir addieren die Gleichung:

$$-n/2 . w_{h.h} = -n/2 . w_{h.h}$$

und erhalten: Die halbwahre

$$(c_m, H_n) = \text{der } h.(c_{m-1}, H_n) \text{ oder } (c_m, H_n) - (c_{m-1}, H_n) = 0.$$

Weiter addiert man die Gleichung:

$$-m . w_{c.c} = -(m-1)\, w_{c.c} - w_{c.c};$$

wodurch die molekulare

$$(C_m, H_n) = \text{der } m . (C_{m-1}, H_n) - w_{c.c}$$

wird.

Aber $w_{c.c}$ ist, wie im Folgenden gezeigt werden wird, gleich v_2^{Vw} oder unserem Ausdrucke für das Wärmeäquivalent der doppelten Kohlenstoffbindung, also:

Molekulare (C_m, H_n) — der molek. $(C_{m-1}, H_n) = -v_2^{Vw} = +v_2^{Bw} = -w_{c.c}$, oder mit Worten ausgedrückt:

Die Differenz zwischen der molekularen Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffes, $C_m H_n$, und eines anderen, $C_{m-1} H_n$, um ein Kohlenstoffatom ärmeren, ist gleich der Bildungswärme der doppelten Kohlenstoffbindung oder gleich der Dissoziations- oder Spaltungswärme pro Atom des Kohlenstoffmoleküls, die letztere mit entgegengesetztem Vorzeichen genommen.

Fragen wir uns jetzt: Wie ist denn Thomsen in der Tat zu seinem eigentümlichen Resultat: $(c_m, H_n) - (c_{m-1}, H_n) = v_2$ gekommen, so lautet die Antwort: Er hat $fc = 121{,}09$ Kal $+ v_2$ oder $v_2 = fc - 121{,}09$ Kal. gesetzt.[1]) Nach Thomsen ist aber $121{,}09 = fC_m H_{2m} - fC_{m-1} H_{2m}$ und gemäß der Gleichung:

[1]) Th. U., IV, 258.

Digitized by Google

$$fC_mH_{2m} = m\,(C, O_2) + m\,(H_2, O) - (C_m, H_{2m})$$

ist:

$$fC_mH_{2m} - fC_{m-1}H_{2m} = (C, O_2) - [(C_m, H_{2m}) - (C_{m-1}, H_{2m})];$$

folglich wird die Differenz:

$$121{,}09 = (C, O_2) - [(C_m, H_{2m}) - (C_{m-1}, H_{2m})].$$

Wird dieser Wert in die Gleichung für v_2 hier oben eingeführt, so bekommt man:

$$v_2 = fc - (C, O_2) + (C_m, H_{2m}) - (C_{m-1}, H_{2m});$$

$fc - (C, O_2)$ ist aber gleich $w_{c.c}$ (= 38,38 Kal. nach Thomsen);

also: $v_2 = w_{c.c} + (C_m, H_{2m}) - (C_{m-1}, H_{2m})$;

aber Null ist $= -w_{c.c} + m.w_{c.c} - [+(m-1)w_{c.c}]$:

also (nach Thomsen): $v_2 = (c_m, H_{2m}) - (c_{m-1}, H_{2m})$.

Die Differenz: $(c_m, H_{2m}) - (c_{m-1}, H_{2m})$, welche, wie oben gezeigt wurde, gleich Null ist, ist also nach Thomsen gleich v_2 = dem Wärmeäquivalent der doppelten Kohlenstoffbindung erhalten worden.

Aus der also unrichtigen Gleichung: $v_2 = (c_m, H_{2m}) - (c_{m-1}, H_{2m})$ würde folgen: $(c_m, H_{2m}) - v_2 = (c_{m-1}, H_{2m})$, oder, für $m = 2$: $(c_2, H_4) - v_2 = (c, H_4)$.

Wenn also Thomsen folgendes erhält (vergl. Zitat von S. 262 oben):

$$(c_2, H_4) - v_2 = 73470^c - 14250^c = 59220^c,$$

während:

$$(c, H_4) = (C, H_4) + w_{c.c} = 21170^c + 38380^c = 59550^c$$

ist (nach Thomsen), so drückt dies nur eine unter den gemachten Voraussetzungen ganz notwendige Übereinstimmung aus, und diese letztere kann also unter keinen Verhältnissen als ein Beweis — und dazu ein scheinbar sehr schöner Beweis — dafür angeführt werden, daß die Wasserstoffatome mit derselben Stärke gebunden werden, sie mögen alle vier an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, wie im Methan, oder zwischen zweien verteilt sein, wie im Äthylen.

Digitized by Google

In unmittelbarem Anschlusse zu seinem oben zitierten, unrichtigen Beweise für die konstante Stärke der Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen sagt Thomsen:[1])

„Wird die Bildungswärme der Verbindungen in der besprochenen Weise ausgedrückt, so lassen sich, wie in diesem Beispiele, leicht aus derselben allgemeine Resultate über die Bindung der Atome im Molekül ableiten, und sind die folgenden Abschnitte einer Bearbeitung des vorliegenden Materials nach dieser Seite hin gewidmet."

Man kann sich leicht vorstellen, wie das Resultat einer solchen Bearbeitung sein wird, da der Erforschung der Bindungsverhältnisse zwischen den Kohlenstoffatomen im Molekül eine für die Reaktion isolierter Kohlenstoffatome berechnete Bildungswärme zugrunde gelegt wird. Und wie Thomsens kalorische Fundamentalkonstanten: $fc = 135340^c$, $d(w_{c.c}) = 38380^c$ und $v_2 = 14250^c$ beschaffen sind dürfte aus den oben erwähnten Fehlern ihrer Ableitung hervorgehen.

Wahrscheinlich müssen wir noch sehr oft, besonders bei der Frage nach dem Einflusse des Wasserstoffes auf die Verbrennungswärme, auf Thomsens Resultate zurückkommen. Aber die eigentliche Kritik von Thomsens thermochemischen Ableitungen mag hiermit unsererseits beendet sein, da eine Fortsetzung derselben, in Betracht der fundamentalen Art der aufgezeichneten Fehler, als überflüssig angesehen werden kann, und da außerdem Brühl in seiner ausführlichen Kritik von Thomsen[2]) an dem Punkte ungefähr angefangen hat, wo wir jetzt enden. Beklagt werden muß bei der Kritik von Brühl, daß Brühl nicht nur Thomsens Irrtum betr. der Anwendung der reduzierten Bildungswärme P nicht erwähnt hat, sondern sogar sich dazu hat verleiten lassen, jene Bildungswärme als direkte Unterlage für die thermochemische Untersuchung anzuwenden.

Man mag gern die halbwahre oder „reduzierte" Bildungswärme (c_m, H_n) als Ausgangspunkt für die Untersuchung wählen, und bisweilen ist das sogar die beste Methode; man muß

[1]) Th. U., IV, 262.

[2]) Dies. Journ. [2] 35, 181—204 u. 209—236 (1887).

Digitized by Google

aber, unter Mithilfe der Dissoziationswärme des Kohlenstoffes, $w_{c.c}$ (Thomsens d), zur molekularen Bildungswärme übergehen, ehe eine direkte Schlußfolgerung in der einen oder anderen Hinsicht gemacht werden kann. Denn die molekulare Bildungswärme ist die einzige — das liegt in der Natur der Sache — welche Auskunft betr. des Zustandes im Molekül geben kann. Wir werden dieses durch ein Beispiel beleuchten, indem wir eine

Untersuchung der Σw_{Bw} für die Kohlenstoffbindungen des Allylens auf Grund der molekularen Bildungswärme

unternehmen.

Angenommen, wir wollen die thermische Summe der Kohlenstoffbindungen des Allylens untersuchen. Wir vergleichen denn das Allylen mit dem Methan, welches dieselbe Zahl von Wasserstoffatomen und die $\Sigma w_{Bw} = 0$ hat.

Nun gingen wir im Anfange unserer Abhandlung von der Annahme aus:

$$(C_m, H_n) = n. \, {}^1/_4 (C, H_4) + \Sigma w_{Bw}^{(m,n)}$$

woraus sich:

$$(C_{m \pm p}, H_n) = n. \, {}^1/_4 (C, H_4) + \Sigma w_{Bw}^{(m \pm p, n)}$$

ableitet.

Also die Differenz:

$$(C_m, H_n) - (C_{m \pm p}, H_n) = \Sigma w_{Bw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Bw}^{(m \pm p, n)}.$$

Diese Gleichung ist für unseren Vergleich direkt anwendbar und enthält die molekulare Bildungswärme. Für $m = 3$, $n = 4$, $p = 2$ und die unteren Vorzeichen bekommen wir nämlich:

$$(C_3, H_4) - (C, H_4) = \Sigma w_{Bw}^{(3,4)} - \Sigma w_{Bw}^{(1,4)}.$$

Die $\Sigma w_{Bw}^{(1,4)}$ ist aber = Null, weil im Methan keine Kohlenstoffbindung vorkommt. Also, wenn Berthelots Werte zur Anwendung gelangen (siehe die Tab. I):

$$\Sigma w_{Bw}^{(3,4)} = (C_3, H_4) - (C, H_4) = -42{,}78 - (+21{,}52) = -64{,}3 \text{ Kal.},$$

in Übereinstimmung mit der Σw_{Bw} für Allylen nach der Tabelle I. Wir haben also gefunden, daß die Summe der Bil-

Digitized by Google

dungswärmen der Kohlenstoffbindungen des Allylens gleich — 64,3 ist, und dieses Resultat haben wir mit Hilfe der molekularen Bildungswärme erhalten.

Wir könnten aber auch von der halbwahren Bildungswärme (c_m, H_m) ausgehen, d. h. von Thomsens reduzierter Bildungswärme (P), wenn wir nur gleich zur molekularen Bildungswärme übergehen, und wir erhalten dann noch ein Resultat, nämlich den Wert von $w_{c.c}$. Wir schreiben also:

Die halbwahre (c_3, H_4) = der halbwahren (c, H_4).
Wir addieren: $-3w_{c.c} = -2.w_{c.c} - w_{c.c}$ hinzu

und erhalten: Mol. $(C_3, H_4) = -2.w_{c.c}$ + Mol. (C, H_4).

Also: $2w_{c.c} = -[(C_3, H_4) - (C, H_4)] = -[-42{,}78 - (+21{,}52)]$
$= +64{,}3$ Kal.;

und folglich: $w_{c.c} = +32{,}15$ Kal.

Aber $(C_3, H_4) - (C, H_4)$ ist auch $= \Sigma w_{Bw}^{(3,4)} - \Sigma w_{Bw}^{(1,4)} = \Sigma w_{Bw}^{(3,4)}$;

Also: $\Sigma w_{Bw}^{(3,4)} = -64{,}3$ Kal.

Wir erhalten also auch hier die Σw_{Bw} für das Allylen = — 64,3 Kal., aber außerdem den wichtigen, approximativen Wert der Dissoziationswärme pro Atom des Kohlenstoffmoleküls.

Rechnen wir jetzt, mit Anwendung des eben gefundenen Wertes von $w_{c.c}$, die halbwahre (reduzierte) Bildungswärme für Methan und Allylen aus, so finden wir:

Molek. $(C_3, H_4) = -42{,}78$ Kal.	Molek. $(C, H_4) = +21{,}52$ Kal.
$+3.32{,}15 = +96{,}45$ „	$+1.32{,}15 = +32{,}15$ „
Halbwahre $(c_3, H_4) = +53{,}67$ Kal.	Halbwahre $(c, H_4) = +53{,}67$ Kal.

Für das Äthylen erhalten wir (Berthelots Bildungswärme aus der Tabelle I):

Molek. $(C_2, H_4) = -8{,}48$ Kal.
$+2.32{,}15 = +64{,}30$ „
Halbwahre $(c_2, H_4) = +55{,}82$ Kal.

In der Tat sollten die drei Ausdrücke für die halbwahre Bildungswärme beinahe gleich werden. Daß (c_3, H_4) und (c, H_4) vollkommen gleich sind, hängt von der Ableitungsmethode von $w_{c.c}$ ab. Daß dagegen (c_2, H_4) den Wert der Vorigen um 2,15 Kal. übersteigt, hängt hauptsächlich davon ab,

Digitized by Google

daß eine für die Olefinreihe erforderliche Korrektion hier noch nicht angebracht worden ist.

Beweis, daß $fc = fC_mH_n - fC_{m-1}H_n$ ist.

Wir bringen mit Absicht diesen Beweis so allgemein als möglich, um den größtmöglichen Nutzen aus den hergeleiteten Gleichungen im Folgenden zu haben. Wir gehen von der Gleichung aus:

Die Aff. S. (c_m, h_n) = der Aff. S. $(c_{m\pm p}, h_n)$.

Wir addieren:

$$-n/_2 . w_{h,h} = -n/2 . w_{h,h}$$

und erhalten somit:

Die halbwahre (c_m, H_n) = der halbwahren $(c_{m\pm p}, H_n)$;

aber

$$-m . w_{c,c} \text{ ist } = \pm p . w_{c,c} - (m \pm p) w_{c,c}.$$

Also:

Die molek. (C_m, H_n) = $\pm p . w_{c,c}$ + die molek. $(C_{m\pm p}, H_n)$,

oder:

$$(C_m, H_n) - (C_{m\pm p}, H_n) = \pm p . w_{c,c}.$$

Aber:

$$(C_m, H_n) \text{ ist } = m\,(C, O_2) + n/2\,(H_2, O) - fC_mH_n,$$

und

$$(C_{m\pm p}, H_n) \text{ ist } = (m \pm p)\,(C, O_2) + n/2\,(H_2, O) - fC_{m\pm p}H_n.$$

Also:

$$(C_m, H_n) - (C_{m\pm p}, H_n) = \mp p(C, O_2) - [fC_mH_n - fC_{m\pm p}H_n].$$

Wir erhalten also (vergleiche oben):

$$\pm p . w_{c,c} = \mp p . (C, O_2) - [fC_mH_n - fC_{m\mp p}H_n],$$

oder

$$\mp p\,[(C, O_2) + w_{c,c}] = \mp p\, fc = fC_mH_n - fC_{m\pm p}H_n.$$

Werden die oberen Vorzeichen gewählt und $p = -1$ gemacht, so erhält man:

$$fc = fC_mH_n - fC_{m-1}H_n,$$

und es ist also bewiesen worden, daß die Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatoms der Differenz zwischen den Verbrennungswärmen zweier Kohlenwasserstoffe der Fettreihe mit offener Kohlenstoffkette, C_mH_n und $C_{m-1}H_n$, gleich ist.

Da $fc = fC + w_{c,c}$ ist (laut der Definition von $w_{c,c}$), so folgt, daß:

$$w_{c,c} = fC_mH_n - fC_{m-1}H_n - fC$$

ist.

Digitized by Google

Beweis, daß $w_{c.c}$ dem w_2^{Vw} gleich ist.

Schon im Anfange dieser Abhandlung wurde gezeigt, daß die Σw, zufolge der endothermischen Natur der Kohlenstoffbindungen, im Zahlenwert der Verbrennungswärme eingeschlossen sein muß, und daß daraus folgt, daß in der Differenz $fC_mH_n - fC_{m-1}H_n$ auch die entsprechende Differenz zwischen den Σw der Kohlenwasserstoffe C_mH_n und $C_{m-1}H_n$ eingeschlossen sein muß. Da aber die Differenz: $fC_mH_n - fC_{m-1}H_n = fc$ ist (nach der eben gegebenen Ableitung), so muß also die Differenz der Σw im numerischen Werte von fc eingeschlossen sein.

Da nun die Erfahrung uns lehrt, daß beim Eintritt eines isolierten Kohlenstoffatoms in eine gesättigte Verbindung eine ungesättigte Verbindung entsteht, indem das eintretende Kohlenstoffatom durch eine doppelte Bindung mit einem vorhandenen Kohlenstoffatom verknüpft wird, welche doppelte Bindung bei der Verbrennung aufgehoben wird, indem deren latente Bildungswärme sich löst, so muß also der Wärmewert der doppelten Bindung in fc eingeschlossen sein. Nun wurde auch gezeigt, daß das früher isolierte Kohlenstoffatom c, nachdem dasselbe in eine gesättigte Verbindung eingetreten und also nicht weiter isoliert ist, nachher nur scheinbar eine höhere Verbrennungswärme als das amorphe Kohlenstoffatom, C, besitzt, indem die Vermehrung als eben von der Wärmemenge v_2, die von c bei dessen Eintritt in die gesättigte Verbindung abgegeben, in latenter Form in der doppelten Bindung der entstehenden ungesättigten Verbindung aufgespeichert und bei der Verbrennung der letzteren wieder entbunden wird, abhängig angesehen werden muß. Verhält es sich in der Tat so, was außer jedem Zweifel zu sein scheint, so muß also:

$fc = fC + w_2^{Vw}$ sein; aber fc ist auch $= fC + w_{c.c}$.

Daraus folgt dann, wenn sowohl fc wie fC als konstante Größen angenommen werden dürfen:

$$w_2^{Vw} = w_{c.c} = \text{Konst.}$$

Digitized by Google

Wir können dieses Resultat:

$$w_2^{Vw} = w_{c.c}$$

auch analytisch in einfacher Weise ableiten. Oben wurde schon abgeleitet:

$$(C_m, H_n) - (C_{m\pm p}, H_n) = \Sigma w_{Bw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Bw}^{(m\pm p, n)},$$

also für:

$$p = \mp 1 : \Sigma w_{Bw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Bw}^{(m-1,n)} = (C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n),$$

oder:

$$\Sigma w_{Vw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Vw}^{(m-1,n)} = -[(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n)].$$

Nun lehrt uns die Erfahrung, daß beim Eintritt eines isolierten Kohlenstoffatomes in den Kohlenwasserstoff $C_{m-1}H_n$ die Σw des letzteren um eine doppelte Bindung vergrößert wird, also muß:

$$\Sigma w_{Vw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Vw}^{(m-1,n)} = w_2^{Vw}$$

sein.

Früher ist gezeigt worden, daß:

$$(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) = -w_{c.c}$$

ist.

Also muß (vergleiche oben):

$$w_2^{Vw} = +w_{c.c} = -w_2^{Bw}$$

sein.

Damit ist auch der noch fehlende Beweis gegeben, daß:

$$(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) = -w_2^{Vw} = +w_2^{Bw}$$

ist.

Kapitel 7. Unsere bisher abgeleiteten Gleichungen.

Fassen wir unsere bisher abgeleiteten Resultate zusammen, so haben wir uns zu erinnern, daß dieselben aus der Gleichung der Bildungswärme und hauptsächlich zwei Annahmen abgeleitet worden sind, nämlich:

$$1.\quad (C_m, H_n)\, k.V = n.\,{}^1/_4\,(C, H_4)\, k.V + \Sigma w_{Bw}, \qquad (1)$$

woraus folgende Gleichungen abgeleitet wurden:

$$\Sigma w_{Bw} = (C_m, H_n)\, k.V - n.\,{}^1/_4\,(C, H_4)\, k.V \qquad (2)$$

Digitized by Google

$$\Sigma w_{Bw} = m.fC + n.fh_c + (n/2 + 2)\,0{,}29 - fC_m H_n\, k.D \quad (3)$$

$$fC_m H_n\, k.D = m.fC + n.fh_c + (n/2 + 2)\,0{,}29 + \Sigma w_{Vw}, \quad (4)$$

in welchen letzteren:

$$fh_c k.V = {}^1/_4\,(fCH_4 k.V - fC) \quad (5)$$

ist und die

$$\Sigma w_{Bw} = -\text{ die } \Sigma w_{Vw}. \quad (6)$$

Aus der Gleichung der Bildungswärme:

$$(C_m, H_n) = m(C, O_2) + n/2\,(H_2, O) - fC_m H_n \quad (7)$$

wurde hergeleitet:

$$fC_m H_n - fC_{m\pm p} H_n = \mp p.fC - [(C_m, H_n) - (C_{m\pm p}, H_n)], \quad (8)$$

woraus für:

$$p = \mp 1 : fC_m H_n - fC_{m-1} H_n = fC - [(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n)]. \quad (8a)$$

Weiter wurde hergeleitet:

$$(C_m, H_n) - (C_{m\pm p}, H_n) = \Sigma w_{Bw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Bw}^{(m\pm p, n)}, \quad (9)$$

woraus für

$$p = \mp 1 : (C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) = \Sigma w_{Bw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Bw}^{(m-1,n)}. \quad (9a)$$

2. Annahme: Die Affinitätssumme (c_m, h_n) = der A. S. $(c_{m\pm p}, h_n)$, (10)

woraus:

Die halbwahre (c_m, H_n) = der $h.(c_{m\pm p}, H_n)$. (11)

Molek. $(C_m, H_n) = (C_{m\pm p}, H_n) \pm p.w_{c.c}$ (12)

$$(C_m, H_n) - (C_{m\pm p}, H_n) = \mp p.fC - [fC_m H_n - fC_{m\pm p} H_n] \quad (13)$$

für

$$p = \mp 1 : (C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) = fC - [fC_m H_n - fC_{m-1} H_n] \quad (13a)$$

$$\mp p fc = fC_m H_n - fC_{m\pm p} H_n \quad (14)$$

für

$$p = \mp 1 : fc = fC_m H_n - fC_{m-1} H_n \quad (14a)$$

$$w_{c.c} = fC_m H_n - fC_{m-1} H_n - fC \quad (15)$$

Weiter:

$$\Sigma w_{Bw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Bw}^{(m\pm p, n)} = (C_m, H_n) - (C_{m\pm p}, H_n) \quad (16)$$

für

$$p = \mp 1 : \Sigma w_{Bw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Bw}^{(m-1,n)} = (C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) \quad (16a)$$

Digitized by Google

$$\Sigma w_{Vw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Vw}^{(m-1,n)} = w_2{}^{Vw} \tag{17}$$

$$w_2{}^{Vw} = + w_{c.c} = - w_2{}^{Bw}. \tag{18}$$

Die Gleichungen 8 (8a) und 13 (13a), sowie die Gleichungen (9) und (16) sind identisch.

Kapitel 8. Der numerische Wert der Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatoms.

Früher ist gezeigt worden, daß:

$$fc = fC_m H_{2m} - fC_{m-1} H_{2m} \text{ oder } = fC_m H_{2m-2} - fC_{m-1} H_{2m-2}$$

ist. Um den numerischen Wert von fc zu erhalten, haben wir also die mittlere Zahl der eben erwähnten experimentellen Differenzen zu nehmen, wobei zu bemerken ist, daß die Korrektion zu konstantem Volum in diesem Falle unnötig ist, weil die mit einander verglichenen Kohlenwasserstoffe immer dieselbe Anzahl von Wasserstoffatomen haben, die Korrektionen also identisch und ohne Einfluß auf die Differenzen sein würden.

Da Thomsens Bestimmungen wegen seiner früher erwähnten allzu niedrigen Werte für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe für den Zweck nicht anwendbar sind, so haben wir uns nur an die relativ wenigen von Berthelot resp. von Berthelot und Matignon untersuchten Kohlenwasserstoffe: Methan, Äthan, Äthylen, Propylen und Allylen zu halten. In allem können wir aus diesen nur 3 Differenzen fc erhalten, nämlich bei $k.D$ (siehe die Tabelle I):

Allylen,	$fC_3H_4 = 473{,}0$ Kal.	Diff.		
Äthylen,	$fC_2H_4 = 341{,}1$ „	— 131,9 Kal.	131,9	Mittel: 129,6.
Methan,	$fCH_4 = 213{,}5$ „	— 127,6 „	Mittel: 127,3	
Propylen,	$fC_3H_6 = 499{,}3$ Kal.			
Äthan,	$fC_2H_6 = 372{,}3$ „	— 127,0 Kal.		

Wir haben hier zwei Differenzen: Olefin — Paraffin und nur eine Differenz: Acetylen — Olefin. Da wohl anzunehmen ist, daß die beiden Arten von Differenzen auf den Wert von fc gleichviel einwirken dürfen, so nehmen wir zuerst die mittlere Zahl der Differenzen 127,6 und 127,0 = 127,3, welche Zahl wir gleich der Differenz: Olefin — Paraffin an-

Digitized by Google

sehen, und nehmen darnach das Mittel der Zahlen 127,3 und 131,9, wodurch wir

$$fc = 129{,}6 \text{ Kal.}$$

erhalten. Diese Zahl ist, wie wir im Folgenden finden werden, ganz sicher der richtige Wert von fc, und daß dieselbe oben als Mittel gleich erhalten wurde, mag als ein glücklicher Zufall betrachtet werden, spricht aber auch für Berthelots Bestimmungen.

Hätten wir indessen nicht eben jene Zahl gefunden, sondern eine andere in der Nähe liegende, so hätten wir jedenfalls — wie es der Verfasser bei der ersten Ableitung in der Tat machen mußte — die Zahl 129,6 bald gewählt, nachdem es gelungen war, die interessanten und zugleich einfachen numerischen Beziehungen zwischen den Kalorienkonstanten aufzufinden, über die weiter berichtet werden wird.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

Über die Kondensation von α- und γ-Benzylpyridinen mit Formaldehyd;[1])

von

A. E. Tschitschibabin.

Bekanntlich haben die Pyridin- und Chinolin-Homologen, welche Alkyle in der α- und γ-Stellung enthalten, die Fähigkeit, beim Erwärmen mit Aldehyden in Gegenwart von Zinkchlorid, zuweilen auch bei Abwesenheit der letzteren, Kondensationsprodukte zu geben.

Dieses Verhalten der α- und γ-Homologen wurde zum erstenmal von Jacobson und Reimer beobachtet, und besonders von Ladenburg und seinen Schülern, und neulich auch von Königs untersucht.

Je nach den Bedingungen verläuft die Kondensation in verschiedenen Richtungen: Außer der Kondensation zwischen je einem Molekül der Base und des Aldehyds, die mit Wasserausscheidung, oder auch ohne letztere verläuft, also zu den Verbindungen mit Äthylenbindung oder zu den Alkoholen (Alkinen) führt, kann noch die Reaktion zwischen einem Mol. des Aldehyds und 2 Mol. der Base stattfinden (Ladenburg).

In neuerer Zeit zeigte Königs[2]), daß mit überschüssigem Formaldehyd die Kondensation noch auf solche Weise verlaufen kann, daß in die Reaktion 2 oder 3 Mol. des Formaldehyds eintreten, und dabei ein Glycol, bezw. ein Glycerin erhalten wird. Dieser Forscher zeigte auch, daß in der Reaktion immer nur das nächste am Pyridinring befindliche Kohlenstoffatom teil nimmt. Wie die Versuche von Königs zeigen, verlaufen die letzten Reaktionen für γ-Pyridinhomologe leichter als für α-substituierte Basen, dagegen für γ-Chinolinbasen schwerer, als für α-Chinolinhomologe.

---

[1]) Gedruckt in den Annalen des landwirtschaftlichen Instituts in Moskau 1902, Heft III.

[2]) Ber. 34, 9322 (1901); 35, 1343 (1902); 36, 2904 (1903).

Digitized by Google

Die Reaktion versagt völlig für β-Pyridin-[1]) und β-Chinolinderivate[2]), wie für Chinolin[3]) selbst.

Für Derivate der benzylierten Homologen von Pyridinbasen wurde nur von Königs[4]) die Einwirkung von Formaldehyd auf das Papaverin untersucht, welches nach Goldschmidts Untersuchungen ein Derivat des α-Benzylisochinolins ist. Dabei erhielt er nur ein Produkt aus einem Formaldehydmolekül unter Wasserausscheidung nach der Reaktion:

$$C_{20}H_{21}NO_4 + CH_2O = C_{21}H_{21}NO_4 + H_2O.$$

Über Einwirkung von Formaldehyd auf α-Benzylpyridin.

I. 7 g α-Benzylpyridin und 20 ccm 40 proz. Formaldehydlösung wurden 12 Stunden lang in siedendem Wasserbade im Einschmelzrohr erwärmt. Nach dem Öffnen wurde der Inhalt des Rohres in eine Glasschale eingegossen, und die Formaldehydlösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wurde einigemale mit Wasser versetzt und eingedampft und schließlich wurde noch eine verdünnte Ammoniaklösung hinzugefügt und noch einmal eingedampft. Die im Rückstand bleibende ölige Flüssigkeit wurde in einer kleinen Menge Äther aufgenommen, wobei fast alles gelöst wurde. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das Öl der Destillation unterworfen, wobei alles bei 276°—278° überging. Demgemäß stellt das Öl ein unverändertes Benzylpyridin dar; bei 100° tritt also das α-Benzylpyridin in die Reaktion mit Formaldehyd noch nicht ein.

II. Dieselben Mengen des α-Benzylpyridins und Formaldehyds wurden im Rohre 3 Stunden lang auf 150° erwärmt. Dann wurde das Produkt der obigen Bearbeitung unterworfen. In einer kleinen Menge Äther wurde der größere Teil des Produktes aufgelöst, und dabei blieb eine geringe Quantität von hellbraunem Harz übrig.

---

[1]) Stöhr, dies. Journ. [2] 45, 32 (1892); Schwartz, Ber. 24, 1676 (1891); Ladenburg, Ann. Chem. 247, 10 (1888).

[2]) Königs, Ber. 34, 4326 (1901).

[3]) Jacobsen u. Reimer, Ber. 16, 1806 (1883); Einhorn, Ber. 19, 1240 (1886).

[4]) Ber. 32, 3612 (1899).

Digitized by Google

Das Harz wurde mit einer großen Menge heißem Wasser versetzt und die wäßrige Lösung filtriert. Die Ätherlösung wurde mit einer stark verdünnten Ammoniaklösung und mit Wasser ausgewaschen. Alle wäßrigen Flüssigkeiten wurden vereinigt und abgedampft. Dabei blieben etwa 1,59 g von dickem Öl, welches in Alkohol aufgelöst und mit alkoholischer Pikrinsäure ausgefällt wurde (die Menge der Pikrinsäure wurde auf das Glycol berechnet). Dabei schied sich ein in Alkohol ziemlich schwer lösliches Pikrat ab, welches nach Umkristallisieren aus heißem Alkohol ein gelbes kristallinisches Pulver darstellt, das bei 180° schmilzt (geringe Zersetzung macht sich schon früher bemerkbar).

Die Bestimmung des Stickstoffs im Pikrat gab Resultate, die der Zusammensetzung des Pikrats eines solchen Glycols entsprechen, welches ein Kondensationsprodukt von Benzylpyridin mit 2 Mol. des Formaldehyds darstellt.

0,1622 g Substanz gaben 18 ccm N bei 20° und 741 mm bei 19°.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}NO_2C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N	12,23	12,36 %.

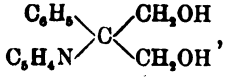
Das Pikrat wurde durch Natronlauge zersetzt und die ausgeschiedene Base von einer großen Menge Äther aufgenommen. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt eine kristallinische Substanz, welche durch Lösen in ein wenig Alkohol und Fällung mit Wasser gereinigt werden kann. Dabei wird die Substanz in Nadeln erhalten, die bei 106°—107° schmelzen.

Die Resultate der Analyse entsprechen der Zusammensetzung des Glycols $C_{12}H_9N(CH_2OH)_2$.

I. 0,1406 g Substanz gaben 0,0876 g H_2O und 0,3772 g CO_2.
II. 0,2168 g Substanz gaben 12,3 ccm N bei 20° und 741 mm bei 19°.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2$:	Gefunden:
C	73,36	73,17 %
H	6,55	6,95 „
N	6,11	6,32 „.

Das Glycol,



(Dimethylolphenyl-α-pyridylmethan) löst sich spielend leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. Auch in verdünnten

Digitized by Google

Mineralsäuren löst es sich sehr leicht auf. Beim Versetzen der Salzsäurelösung des Glycols mit Platinchlorid scheidet sich das Chloroplatinat aus.

Das Chloroplatinat des Glycols ist ziemlich leicht löslich in Wasser. Beim langsamen Verdampfen der wäßrigen Lösung scheidet es sich in großen Nadeln aus. Nach dem Trocknen bei 110° hat es die normale Zusammensetzung, wie eine Platinbestimmung zeigt.

0,1160 g Substanz gaben 0,0257 g Pt.

	Ber. für $(C_{14}H_{15}NO_2.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	22,44	22,15 %.

Der Ätherauszug des Produktes der Einwirkung von Formaldehyd auf α-Benzylpyridin hinterläßt nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers ein dickes Öl (5,7 g). Das Öl wurde in Alkohol gelöst und in Pikrinsalz verwandelt. Das in Alkohol schwer lösliche, sich in Form einer dicken Masse absetzende Pikrinsalz wurde aus heißem Aceton umkristallisiert. Beim Erkalten scheidet sich das in schönen, glänzenden, langen gelben Prismen kristallisierende Pikrat aus, das bei 155° schmilzt.

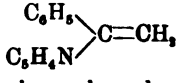
Die Bestimmung des Stickstoffs gab die Zahl, die der Zusammensetzung des Pikrats vom Kondensationsprodukt des Benzylpyridins mit einem Formaldehydmolekül unter Wasserabscheidung entspricht.

0,1655 g Substanz gaben 20,4 ccm N bei 22° und 744,7 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N	13,66	13,69 %.

Das Pikrat ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aceton, löst sich aber reichlich in heißem Aceton.

Phenyl-1-α-pyridyl-1-äthylen,



(Methyleno-α-benzylpyridin).

Die aus dem Pikrat durch Natronlösung ausgeschiedene Base wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert. Dabei hinterbleibt ein ziemlich dickflüssiges Öl, welches schwach nach

Digitized by Google

Pfeffer riecht. Beim Destillieren geht es zwischen 292°—295° unter ganz schwacher Zersetzung über.

Die Analyse der Substanz bestätigte die oben angenommene Formel.

I. 0,1463 g Substanz gaben 0,0823 g H_2O und 0,4599 g CO_2.
II. 0,2436 g Substanz gaben 16,1 ccm N bei 22° und 744,7 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N$:	Gefunden:
C	86,19	85,85 %
H	6,08	6,24 „
N	7,34	7,34 „.

Das Phenyl-α-pyridyläthylen stellt eine Flüssigkeit dar, die sich mit Alkohol, Äther und Benzol in allen Verhältnissen mischt, in Petroläther etwas löslich ist; in Wasser löst es sich nicht. Als eine ungesättigte Verbindung entfärbt es momentan Brom in Chloroformlösung und auch außerordentlich schnell wäßrige Chamäleonlösung.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich das Phenyl-α-pyridyläthylen leicht auf. Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid entsteht eine Trübung, die sich bald in rote Kristalle des Chloroplatinats umwandelt.

Das Chloroplatinat des Phenyl-α-pyridyläthylens löst sich leicht in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Beim langsamen Ausscheiden aus heißem Wasser bildet es ziemlich große rote Blättchen, die bei 175° schmelzen. Die Platinbestimmung zeigte, daß es eine normale Zusammensetzung hat.

I. 0,2127 g Substanz gaben 0,0534 g Pt.
II. 0,2148 g Substanz gaben 0,0535 g Pt.

	Berechnet für $(C_{13}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden: I.	II.
Pt	25,23	25,01	24,91 %.

Aus der Mutterlauge der Pikrinsalze wurden nochmals die Basen durch Alkali ausgeschieden; sie gaben, wie folgt behandelt, noch etwas Phenylpyridyläthylen. Die Basen wurden in Benzol aufgelöst und der fraktionierten Fällung durch Zusatz von Petroläther unterworfen. Zuerst scheidet sich eine sehr dickflüssige Substanz aus; die sich zuletzt ausscheidenden Teile, wie auch das in Lösung Bleibende bestehen hauptsächlich aus Phenylpyridyläthylen, welches durch Überführen in das Pikrinsalz gereinigt werden kann.

Digitized by Google

Die sich zuerst ausscheidende Substanz (1,5 g), die eine harzartige Konsistenz hat, stellt wahrscheinlich einen Alkohol (Alkin) dar, welcher durch Kondensation von Benzylpyridin mit einem Mol. Formaldehyd ohne Wasserabscheidung entsteht. Die Analyse der mit Petroläther gewaschenen Substanz gab die Zahlen, die nicht weit von der Zusammensetzung des Alkohols abliegen. Aber es gelang mir noch nicht, die Substanz oder ihre Salze in kristallisiertem Zustande darzustellen.

Also beim Erwärmen von α-Benzylpyridin mit Formaldehyd bei 150° wurden neben dem Produkt der Kondensation unter Wasserabscheidung (Hauptprodukt) auch Produkte ohne solche (das Glycol, vielleicht auch der Alkohol) erhalten.

III. 1,2 g α-Benzylpyridin und 10 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung wurden in einer Flasche (am 12. Mai) so aufgestellt, daß der Inhalt der Flasche den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt war. Bald färbte sich die Substanz grün dann intensiv blau. Nach drei Wochen wurde der Flascheninhalt der oben beschriebenen Behandlung unterworfen. Bei Umwandlung der aus Ätherauszug gewonnenen Substanz in Pikrinsalz wurde eine kleine Menge des charakteristischen Pikrats von Phenyl-α-pyridyläthylen erhalten, das bei 153° schmolz. Aber als Hauptprodukt erscheint hier die aus Benzol durch Petroläther ausfallende harzartige Substanz. Allerdings erleidet das α-Benzylpyridin eine, wie es scheint, völlige Veränderung, indem aus einer gleichen Probe, die im Dunklen stand, fast alles Benzylpyridin zurückgewonnen wurde und andere basische Produkte nicht nachgewiesen werden konnten.

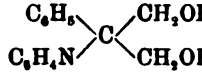
Über Einwirkung von Formaldehyd auf das γ-Benzylpyridin.

I. $5^1/_2$ g γ-Benzylpyridin und 15 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung wurden 5 Stunden lang in siedendem Wasserbade erwärmt. Schon nach einer Stunde wurde die Ölschicht in der wäßrigen CH_2O-Lösung aufgelöst, aber beim Erkalten schied sich das Öl wieder aus. Das Reaktionsprodukt wurde, wie bei α-Benzylpyridin beschrieben ist, auf dem Wasserbade eingedampft. Einige Zeit nach dem Erkalten stellt der Rück-

Digitized by Google

stand eine kristallinische Substanz dar, die von einer kleinen Menge Öl getränkt ist, und hat einen schwachen, ziemlich angenehmen Fruchtgeruch. Das Produkt wurde mit Äther behandelt, und die in Äther sehr schwer löslichen Kristalle wurden einigemale mit Äther gewaschen. Der ungelöste Körper (etwa 3,7 g) erwies sich als ein Kondensationsprodukt des γ-Benzylpyridins mit 2 Mol. Formaldehyd (d. i. als ein Glycol).

Das Glycol,



(Dimethylolphenyl-γ-pyridylmethan).[1])

Nach Umkristallisieren aus heißem Alkohol stellt es ein weißes Pulver dar, das bei 194° schmilzt. Die Ergebnisse seiner Analyse entsprechen der oben angeführten Formel.

I. 0,1711 g Substanz gaben 0,1048 g H_2O und 0,4599 g CO_2.
II. 0,1250 g Substanz gaben 7,2 ccm N bei 24° und 746 mm bei 23,5°.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2$:	Gefunden:
C	73,30	73,38 %
H	6,55	6,78 „
N	6,11	6,33 „.

Das Glycol ist in Wasser etwas löslich, in heißem mehr, als in kaltem. Aus Wasser kristallisiert es in feinen Nadeln. In kaltem Alkohol löst sich das Glycol wenig, in Benzol fast gar nicht. Das Glycol ist eine Base, die sich leicht in Säuren auflöst.

Das Chlorplatinat des Glycols ist leicht löslich in Wasser, das mit Salzsäure angesäuert ist. Beim Verdampfen der wäßrigen Lösung im Exsikkator bleibt eine dicke, nicht kristallisierende Masse übrig. Bei ihrem Umkristallisieren aus heißem absoluten Alkohol kristallisiert das Chloroplatinat in kleinen, sehr glänzenden orangeroten Kristallen, die bei 185° schmelzen und normale Zusammensetzung des Chloroplatinats des Glycols haben.

[1]) Diese Struktur schreibe ich dem Körper, wie auch dem analogen aus α-Benzylpyridin, nach Analogie mit anderen Produkten der Kondensation von Pyridinhomologen zu.

Digitized by Google

0,1879 g Substanz gaben 0,0419 g Pt.

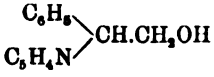
	Ber. für $(C_{14}H_{15}NO_2.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	22,44	22,29 %.

Beim Zusatz von ein wenig Wasser zu den Kristallen des Chloroplatinats lösen sie sich nicht, jedoch scheint es, daß sie durch Wasser überhaupt und besonders durch heißes zerlegt werden. In mit Salzsäure angesäuertem Wasser lösen sie sich leicht.

Der Ätherauszug des Kondensationsproduktes hinterläßt nach Verdunsten des Äthers eine Substanz, die zum Teil kristallinisch wird. Die Kristalle wurden abgetrennt und mit Petroläther gewaschen, worin sie wenig löslich sind. Durch Auflösen des von Kristallen befreiten Öls in einer kleinen Menge Benzol und nachfolgendes Fällen mit Petroläther konnte noch eine kleine Menge von Kristallen ausgeschieden werden.

Diese Kristalle (etwa 1 g) erwiesen sich als ein Kondensationsprodukt von γ-Benzylpyridin mit 1 Mol. Formaldehyd, ohne Wasserausscheidung, d. h. als ein Alkohol oder Alkin.

Den Alkohol,



(Monomethylolphenyl-γ-pyridylmethan),

konnte man in reinem Zustande nach zweierlei Verfahren erhalten: 1. indem man ihn in einer kleinen Menge Weingeist auflöste und mit Wasser fällte; beim Stehen scheidet sich der Alkohol in kleinen Prismen aus; 2. durch Auflösen in wenig Benzol und Fällen mit Petroläther, wobei er in feinen Blättchen erhalten wird. Sowohl die Prismen, als auch die Blättchen schmelzen bei 89°—90°. Die Analyse der Substanz bestätigte die angeführte Formel.

I. 0,1597 g Substanz gaben 0,0978 g H_2O und 0,4577 g CO_2.
II. 0,1134 g Substanz gaben 7,5 ccm N bei 24° und 746 mm bei 23,5°.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO$:	Gefunden:
C	78,39	78,15 %
H	6,53	6,80 „
N	7,04	7,22 „.

Digitized by Google

Der γ-Alkohol ist außerordentlich leicht löslich in Weingeist, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser, etwas, wenn auch wenig, löslich in Petroläther. In verdünnten Mineralsäuren löst er sich leicht auf.

Das Chloroplatinat des γ-Alkohols löst sich reichlich in Wasser und fällt nur aus starken Lösungen in roten Kristallen aus, die nach Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser bei 178° schmelzen.

0,2549 g Substanz gaben 0,0609 g Pt.

	Ber. für $(C_{18}H_{18}NO.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	24,11	23,89 %.

Bei Oxydation des Alkohols mit Chamäleon wurde das bei 72° schmelzende Phenyl-γ-pyridylketon[1]) erhalten, welches auch durch Überführen in das bei 160° schmelzende Pikrat charakterisiert wurde.

Das, was in einem Gemisch von Benzol und Petroläther aufgelöst blieb, wurde nach Abdampfen der Lösungsmittel in Chloroplatinat übergeführt, welches dann aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Dabei wurde ein Chloroplatinat erhalten, das in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist, auch in heißem sich nur wenig löst und aus heißem Wasser in feinen gelben Nädelchen kristallisiert, die bei 182°—185° schmelzen. Die Platinbestimmung zeigt, daß es das Chloroplatinat des Kondensationsproduktes von γ-Benzylpyridin mit 1 Mol. Formaldehyd unter Wasserabscheidung darstellt.

0,2227 g Substanz gaben 0,0558 g Pt.

	Ber. für $(C_{13}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	25,23	25,06 %.

Aus dem Chloroplatinat wurde durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff und dann mit Alkali eine geringe Menge einer Flüssigkeit ausgeschieden, die unter schwacher Zersetzung bei 300°—305° siedete. Der Geruch der Flüssigkeit ist dem des rohen Reaktionsproduktes gleich. In Chloroformlösung verbindet sich die Substanz mit Brom. Die Verbrennung der Substanz bestätigte die angeführte Zusammensetzung.

[1]) Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 33, 700; Chem. Centralbl. 1902, I, 206.

Digitized by Google

0,1590 g Substanz gaben 0,0872 g H_2O und 0,5013 g CO_2.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N$:	Gefunden:
C	86,19	85,98 %
H	6,08	6,02 „.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß beim Erwärmen von γ-Benzylpyridin mit Formaldehyd bei 100° neben dem Kondensationsprodukt mit zwei Aldehydmolekülen (Hauptprodukt) auch Kondensationsprodukte mit 1 Mol. ohne (Alkohol), wie auch mit Wasserausscheidung (Phenyl-γ-pyridyläthylen) entstehen.

II. 4 g γ-Benzylpyridin und 5 ccm Formaldehydlösung wurden auf dem Wasserbade 5 Stunden lang auf 50° erwärmt. Das Produkt wurde mit Wasser versetzt und eingedampft. Bei oben beschriebener Behandlung wurde in Äther alles aufgelöst, was auf Abwesenheit einer merklichen Quantität von Glycol hinweist. Durch Bearbeiten des Produktes mit Petroläther wurde etwa 1 g vom Alkohol ausgeschieden, welcher die oben beschriebenen Eigenschaften hatte. Der in Petroläther aufgelöste Teil destillierte unter 288°—290° (etwa 1,5 g; das Fehlende hat sich scheinbar mit den Wasserdämpfen verflüchtigt) und gab das charakteristische Pikrat des γ-Benzylpyridins. Dem Anscheine nach bildet sich hier auch kein Körper mit Äthylenbindung.

III. 1,5 g γ-Benzylpyridin und 10 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung wurden der Einwirkung der direkten Sonnenstrahlen unterworfen (am 15. Mai). Nach drei Tagen ward das Öl aufgelöst und die Lösung etwas gebräunt. Nach 15 Tagen wurden, wie oben, etwa 1,2 g des Glycols und eine kleine Menge der Flüssigkeit mit Phenyl-γ-pyridyläthylengeruch ausgeschieden. Die Bildung des Alkohols nachzuweisen, gelang mir nicht.

An einer gleichen Mischung, die an einem dunklen Orte aufgestellt wurde, gab sich nach 5 Tagen kein Zeichen einer Veränderung kund. Nach Eindampfen mit Ammoniakzusatz und Ausziehen mit Äther gab sie beim Destillieren nur das unveränderte Benzylpyridin.

Aus dem hier Beschriebenen kann man ersehen, daß die Kondensation des γ-Benzylpyridins viel leichter und bei

Digitized by Google

niedrigerer Temperatur verläuft, als die des α-Benzylpyridins.

Wie man nach den zwei untersuchten Beispielen urteilen kann, findet die Kondensation von Pyridinhomologen mit Aldehyden nicht nur unter dem Einflusse von hoher Temperatur, sondern auch durch Einwirkung der direkten Sonnenstrahlen statt. Die Untersuchung der letzten Frage hat ein gewisses Interesse, da die Vermutung nicht ausgeschlossen ist, daß mit Hilfe der gleichen Reaktionen in den Pflanzen Übergänge von einfacheren Alkaloïden zu zusammengesetzteren stattfinden können.

Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau, Landwirtschaftliches Institut.

Digitized by Google

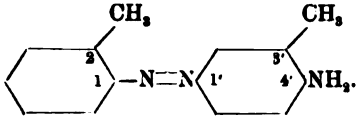
Zur Kenntnis der Derivate des 2,3-Dimethyl-4'-jodazobenzols und des m-Bromjodbenzols mit mehrwertigem Jod;

von

C. Willgerodt und Paul Lewino.

A) Derivate des 2,3'-Dimethyl-4'-jodazobenzols.

1. Synthese des 2,3'-Dimethyl-4'-amidoazobenzols,



Um vorstehende Verbindung zu erhalten, wurde zunächst nach der von Nietzki[1]) angegebenen Vorschrift gearbeitet. Auf Grund derselben wird das salzsaure Salz der Base erhalten, wenn man salpetrige Säure in o-Toluidin einleitet und das Reaktionsprodukt hierauf mit verdünnter Salzsäure aufkocht. Das auf diese Weise erhaltene Produkt war immer noch stark mit o-Toluidin verunreinigt und infolge dessen zur Weiterverarbeitung ungeeignet. — Nach vielen Versuchen wurde endlich ein Verfahren ausfindig gemacht, das für die Darstellung des Dimethylamidoazobenzols befriedigende Resultate lieferte: Auf Grund desselben werden 320 g o-Toluidin mit 240,5 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 versetzt; der dadurch entstehende dicke Brei wird mit Eis bis auf + 20° abgekühlt und unter fortwährendem Umrühren mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 33,5 g Natriumnitrit nach und nach versetzt. Es ist bei dieser Arbeit darauf zu achten, daß die Gasentwicklung nicht zu stark wird und die Temperatur nicht über 20° steigt.

Wenngleich bei dieser Temperatur Verluste nicht zu vermeiden sind, muß dieselbe, um die Umsetzung herbeizuführen, doch beibehalten werden. — Beim Abkühlen scheidet sich

[1]) Ber. 10, 662.

Digitized by Google

dann nach kurzer Zeit das Dimethylamidoazobenzol in reichlicher Menge kristallinisch ab. Dasselbe wird abgesaugt und mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Zur weiteren Reinigung wurde die Base aus Alkohol umkristallisiert.

II. Darstellung des 2,3'-Dimethyl-4'-jodazobenzols, $C_6H_4(CH_3).N_2.C_6H_3(CH_3)J$.

Zur Herstellung dieser Jodverbindung werden 25 g Dimethylamidoazobenzol, die in 200 ccm Wasser suspendiert sind, und 8 g festes Natriumnitrit unter Kühlung mit einer Turbine gerührt. Hierauf fügt man allmählich 26,4 g Salzsäure (spez. Gew. 1,18) hinzu und achtet darauf, daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Nachdem man die Salzsäure vollständig eingetragen hat, wird das Gemisch noch eine Stunde lang mit der Turbine gerührt. Die so erhaltene Lösung träufelt man in 25 g Jodkalium, gelöst in 50 ccm Wasser. Nachdem diese Mischung einige Stunden lang zuerst unter Kühlung und dann bei Zimmertemperatur gestanden hat, erhitzt man sie auf dem Wasserbade so lange, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Ausgeschiedenes Jod wird durch Natronlauge beseitigt. Nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeiten nimmt man das abgeschiedene dickflüssige, dunkle Öl in Äther auf, wäscht es wiederholt mit Wasser aus, destilliert den Äther ab, löst das nun wieder zurückbleibende Öl in Alkohol und kocht die Lösung mehrere Stunden lang am Rückflußkühler mit Tierkohle. Aus dem Filtrat scheiden sich alsdann in der Kälte goldgelbe Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen konstanten Schmelzpunkt von 64° besitzen.

Das Dimethyljodazobenzol ist geruchlos, es löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht auf; in Wasser ist es unlöslich.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}JN_2$:	Gefunden:
J	37,77	37,53 %.

Digitized by Google

III. Dimethyljodosoazobenzol und das salzsaure Salz desselben.

1. 2,3'-Dimethylazobenzol-4'-jodidchlorid, $C_6H_4(CH_3).N_2.C_6H_3(CH_3)JCl_2$.

Löst man Dimethyljodazobenzol in möglichst wenig Chloroform auf und leitet unter Kühlung einen trocknen Chlorstrom in die Lösung ein, so scheiden sich nach einiger Zeit schöne rote, prismatische Kristalle ab, die zu ihrer Reinigung abzusaugen und mit wenig Chloroform nachzuwaschen sind; in Äther und Ligroïn sind dieselben leicht löslich. Beim Aufbewahren gibt die Verbindung Chlor ab und färbt sich dunkelrot; ihr Zersetzungspunkt liegt bei 101°.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}Cl_2JN_2$:	Gefunden:
Cl	17,48	17,21 %.

2. 2,3'-Dimethyl-4'-jodosoazobenzol, $C_6H_4(CH_3).N_2.C_6H_3(CH_3)JO$.

Da sich diese Verbindung bei hoher Außentemperatur sehr schnell zersetzt, war es unmöglich, sie während der Sommermonate darzustellen. Am geeignetsten erwies sich bei ihrer Erzeugung eine 20prozent. Natronlauge, mit der das Jodidchlorid in einer Reibschale angerieben und gut durchtränkt wurde. Die Mischung wurde dann in ein größeres Gefäß gespült, in dem sie 8 Tage lang unter zeitweisem Umrühren stehen blieb. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser, Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur und Ausziehen mit Äther stellt das Dimethyljodosoazobenzol ein amorphes, rötlichgelbes Pulver dar, das den charakteristischen Jodosogeruch besitzt. Es ist in Wasser und Äther fast unlöslich; in Alkohol löst es sich etwas besser, in Eisessig ist es leicht löslich. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 273°.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}JON_2$:	Gefunden:
O	4,54	4,04 %.

IV. 2,3'-Dimethyl-4'-jodoazobenzol, $C_6H_4(CH_3).N_2.C_6H_3(CH_3)JO_2$.

Die Darstellung dieser Verbindung war wie die des Jodosokörpers mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft.

Digitized by Google

Durch Erhitzen des Dimethyljodosoazobenzols für sich oder auch mit Wasserdämpfen war sie nicht erhältlich, wohl aber dadurch, daß das Jodidchlorid längere Zeit mit unterchlorigsaurem Natron behandelt wurde. Hierbei ist folgendermaßen zu verfahren: Konzentrierte Chlorkalklösung ist mit Natriumkarbonat umzusetzen; mit der dadurch gewonnenen Lösung ist das Jodidchlorid in einer Reibschale innig zu verreiben, darauf mit nicht zu wenig Hypochloritlösung in ein Becherglas zu spülen und unter wiederholtem Zusatz von wenigen Tropfen Eisessig mit der Turbine zu rühren. Die Umsetzung erfolgt sehr langsam; von Zeit zu Zeit ist es nötig, die verbrauchte Hypochloritlösung durch neue zu ersetzen; erst nach 8 Tagen war die Oxydation beendet. Durch einen scharfen Farbenumschlag ist das Ende der Reaktion in diesem Falle nicht wahrzunehmen, weil die rote Farbe des Jodidchlorids in eine gelbrote der Jodoverbindung übergeht. Nach dem Abfiltrieren ist das Gemisch mit Wasser auszuwaschen, zu trocknen und darauf mit Äther auszuziehen. Aus Eisessig kristallisiert die Jodoverbindung in Prismen, die in Alkohol und Äther unlöslich sind; bei raschem Erhitzen in einem Röhrchen explodiert sie lebhaft; bei langsamem Erwärmen schmilzt sie bei 180°.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}JO_2N_2$:	Gefunden:
O	8,7	8,2 %.

V. Salze des Phenyl-2,3'-dimethylazophenyl-4'-jodiniumhydroxyds.

1. Phenyl-2,3'-dimethylazophenyl-4'-jodiniumchlorid, $(C_6H_5)(C_6H_4CH_3.N_2.C_6H_3CH_3)J.Cl$.

Dieses salzsaure Salz erhält man, wenn man äquimolekulare Mengen Dimethylazobenzoljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl in Benzol löst und 1—2 Tage lang mit der Turbine rührt. Das Jodiniumchlorid, gemischt mit Phenylquecksilberchlorid, scheidet sich hierbei in Form eines gelbbraunen Pulvers ab, welches mit Wasser und Alkohol extrahiert wird. Da das Phenylquecksilberchlorid schwer löslich ist, so bleibt es zum größten Teil zurück; der geringe Teil desselben aber, der in Lösung gegangen ist, scheidet sich beim Erkalten fast

Digitized by Google

vollständig aus. Aus dem nunmehr erhaltenen Filtrat isoliert man das Jodiniumchlorid durch Hinzufügen von Salzsäure. Es stellt ein ziegelrotes, aus Nädelchen bestehendes Pulver dar, das in Wasser, Alkohol und Äther in der Wärme löslich ist. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 146°.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}ClJN_2$:	Gefunden:
Cl	7,91	7,61 %.

2. Phenyl-2,3'-dimethylazophenyl-4'-jodiniumbromid, $(C_6H_5)(C_6H_4CH_3.N_2.C_6H_3CH_3)J.Br$,

fällt aus einer Lösung des Jodiniumchlorids aus, wenn man dieselbe mit Bromkaliumlösung versetzt. Es bildet kleine, rotgelbe Nädelchen, die in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind; bei 146° schmilzt es unter Zersetzung.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}BrJN_2$:	Gefunden:
Br + J	41,97	42,27 %.

3. Phenyl-2,3'-dimethylazophenyl-4'-jodiniumjodid, $(C_6H_5)(C_6H_4CH_3.N_2.C_6H_3CH_3)J.J$,

entsteht aus Jodiniumchlorid und Jodkalium; der erhaltene ziegelrot gefärbte Niederschlag besteht aus mikrokristallinischen Nädelchen, die sich in heißem Wasser, Alkohol und Äther lösen. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 143°.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}J_2N_2$:	Gefunden:
J	47,01	47,29 %.

4. Phenyl-2,3'-dimethylazophenyl-4'-jodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_5)(C_6H_4CH_3.N_2.C_6H_3CH_3)J.Cl]_2$, $PtCl_4$.

Wenn die Jodiniumchloridlösung mit Platinchlorid versetzt wird, so fällt nach einiger Zeit ein gelbrotes Pulver aus, das aus sehr kleinen Blättchen besteht, die sich in Alkohol und auch Äther beim Erwärmen lösen. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 168°.

	Berechnet für $C_{40}H_{36}Cl_6J_2N_4Pt$:	Gefunden:
Pt	15,8	15,49 %.

5. Phenyl-2,3'-dimethylazophenyl-4'-jodiniumpyrochromat, $[(C_6H_5)(C_6H_4CH_3.N_2.C_6H_3CH_3)J]_2Cr_2O_7$,

stellt ein aus sehr kleinen Nädelchen bestehendes ziegelrotes Pulver dar, das aus der Jodiniumchloridlösung auf Zusatz von

Digitized by Google

Kaliumbichromat ausfällt. Es ist in heißem Wasser, Alkohol und Äther löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 178°.

	Berechnet für $C_{40}H_{36}O_7J_2N_4Cr_2$:	Gefunden:
Cr	14,61	14,83 %.

B) Jodiniumbasen und Derivate derselben, die sich vom m-Bromjodbenzol ableiten.

I. Di-m-bromphenyljodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. Di-m-bromphenyljodiniumhydroxyd, $(C_6H_4Br)_2J.OH$.

Zur Gewinnung dieser Base wurden je 5 g m-Bromjodobenzol und 5,3 g m-Bromjodobenzol mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd verrieben und darauf mit 150 ccm Wasser einen Tag lang mit der Turbine gerührt. Der feste Rückstand ist abzufiltrieren und öfters mit Wasser auszuziehen. Die so erhaltenen Lösungen reagieren schwach alkalisch, weil sie die Base enthalten.

2. Di-m-bromphenyljodiniumchlorid, $(C_6H_4Br)_2J.Cl$,

fällt aus der Lösung der Jodiniumbase als weißes, amorphes Pulver aus, sobald sie mit Salzsäure versetzt wird. Aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert, bildet dies Chlorid feine Nädelchen, die bei 207° schmelzen.

	Berechnet für $C_{12}H_8ClBr_2J$:	Gefunden:
Cl	7,48	7,21 %.

3. Di-m-bromphenyljodiniumbromid, $(C_6H_4Br)_2J.Br$,

wurde mit einer konzentrierten Bromkaliumlösung aus der Lösung der Base ausgefällt. Es ist in Wasser und Alkohol löslich und kristallisiert aus letzterem in feinen Nädelchen, die bei 178° schmelzen.

	Berechnet für $C_{12}H_8Br_3J$:	Gefunden:
Br + J	70,70	71,02 %.

4. Di-m-bromphenyljodiniumjodid, $(C_6H_4Br)_2J.J$,

scheidet sich in Form eines weißen, feinverteilten Niederschlags ab, wenn man die Lösung des Jodiniumhydroxyds mit einer Jodkaliumlösung versetzt. In Wasser und Alkohol ist

Digitized by Google

dies Jodid schwer löslich; wird es in diesen Lösungsmitteln gelöst, so kristallisiert es daraus in feinen Nädelchen, die bei 154° schmelzen.

	Berechnet für $C_{12}H_8Br_2J_2$:	Gefunden:
Br + 7	73,13	73,05 %.

5. Di-m-bromphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_4Br)_2J.Cl]_2$, $PtCl_4$.

Dieses Platindoppelsalz wird aus der alkoholischen Lösung des Jodiniumchlorids durch Platinchlorid ausgefällt. Aus Alkohol umkristallisiert, gewinnt man es in goldgelben, glänzenden Blättchen, die bei 178° unter Zersetzung schmelzen.

	Ber. für $C_{24}H_{16}Cl_6Br_4J_2Pt$:	Gefunden:
Pt	15,16	14,86 %.

6. Di-m-bromphenyljodiniumpyrochromat, $[(C_6H_4Br)_2J]_2Cr_2O_7$,

fällt aus der Lösung der Base aus, wenn man in dieselbe Kaliumbichromatlösung einträgt. Aus einer Mischung von Wasser und Alkohol kristallisiert dieses Salz in Form feiner, gelber Nädelchen aus. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 181°.

	Berechnet für $C_{24}H_{16}O_7Br_4J_2Cr_2$:	Gefunden:
Cr_2O_3	13,92	13,69 %.

II. Phenyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. Phenyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd, $(C_6H_5)(C_6H_4Br)J.OH$.

Diese Base entsteht durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf äquimolekulare Mengen Phenyljodoso- und m-Bromphenyljodobenzol. Ihre wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch.

2. Phenyl-m-bromphenyljodiniumchlorid, $(C_6H_5)(C_6H_4Br)J.Cl$,

wird durch Salzsäure aus der Lösung der Base ausgefällt. Aus Alkohol kristallisiert es in weißen, bei 191° schmelzenden Nadeln.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{12}H_9ClBrJ$:	Gefunden:
Cl	8,97	9,13 %.

3. Phenyl-m-bromphenyljodiniumbromid, $(C_6H_5)(C_6H_4Br)J.Br$.

Um das Bromid zu erhalten, füge man Bromkaliumlösung zu der Lösung der Base. Die weiße Fällung kristallisiert aus Alkohol in bei 169° schmelzenden Nadeln.

	Berechnet für $C_{12}H_9Br_2J$:	Gefunden:
Br + J	65,21	65,46 %.

4. Phenyl-m-bromphenyljodiniumjodid, $(C_6H_5)(C_6H_4Br)J.J$),

fällt als hellgelber Niederschlag aus der Lösung der Base mit Jodkalium. Die aus Alkohol kristallisierenden Nadeln schmelzen bei 146°.

	Berechnet für $C_{12}H_9BrJ_2$:	Gefunden:
Br + J	68,56	68,64 %.

5. Phenyl-m-bromphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_5)(C_6H_4Br)J.Cl]_2, PtCl_4$.

Löst man das Jodiniumchlorid in Alkohol und fügt zu der Lösung Platinchlorid, so scheidet sich das Doppelsalz sofort als gelber, mikrokristallinischer Niederschlag ab, der unter Bräunung und Zersetzung bei 181° schmilzt. In Wasser ist dieses Salz fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}Cl_6Br_2J_2Pt$:	Gefunden:
Pt	17,28	17,49 %.

6. Phenyl-m-bromphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $(C_6H_5)(C_6H_4Br)J.Cl, HgCl_2$.

Bei der Darstellung dieses Doppelsalzes hat man eine konzentrierte, alkoholische Quecksilberchloridlösung mit einer alkoholischen Lösung des Jodiniumchlorides zu vereinigen. Es fällt dabei ein mikrokristallinischer Niederschlag aus, der aus Alkohol umkristallisiert, in schönen, weißen Nadeln, die bei 130° schmelzen, erhalten wird.

	Berechnet für $C_{12}H_9Cl_2BrJHg$:	Gefunden:
Hg	30,05	29,92 %.

Digitized by Google

7. Phenyl-m-bromphenyljodiniumpyrochromat,
$[(C_6H_5)(C_6H_4Br)J]_2Cr_2O_7$,

ist, wenn es durch Ausfällen mit Kaliumbichromatlösung aus der Lösung der Base gewonnen wird, ein gelbes mikrokristallines Pulver, das sich am Lichte dunkelbraun färbt. Es ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Bei schnellem Erhitzen im Röhrchen verpufft es; bei langsamer Steigerung der Temperatur dagegen schmilzt es unter Zersetzung bei 137°.

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_7Br_2J_2Cr_2$:	Gefunden:
Cr_2O_6	16,26	16,03 %.

III. p-Tolyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. p-Tolyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd,
$(C_6H_4CH_3)(C_6H_4Br)J.OH$,

wurde auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt; seine wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch. — Die halogenwasserstoffsauren Salze werden dargestellt, indem man die Lösung der Base mit Salzsäure, Bromkalium- oder auch mit Jodkaliumlösung versetzt.

2. Tolyl-m-bromphenyljodiniumchlorid,
$(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4Br)J.Cl$,

fällt in mikrokristallinen, bei 174,5° schmelzenden Nadeln, die in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroïn löslich sind, aus.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}ClBrJ$:	Gefunden:
Cl	8,66	8,95 %.

3. p-Tolyl-m-bromphenyljodiniumbromid,
$(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4Br)J.Br$,

bildet weiße, bei 175° schmelzende Nädelchen, die sich in Wasser und Alkohol lösen.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}Br_2J$:	Gefunden:
Br + J	63,2	63,35 %.

4. p-Tolyl-m-bromphenyljodiniumjodid,
$(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4Br)J.J$,

stellt hellgelb gefärbte Nädelchen dar, die bei 139° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{13}H_{11}BrJ_2$:	Gefunden:
Br + J	66,65	66,80 %.

5. p-Tolyl-m-bromphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4Br)J.Cl]_2$, $PtCl_4$,

wird dadurch erhalten, daß man die wäßrige Lösung des Chlorids mit Platinchlorid im Überschuß versetzt. Es kristallisiert in gelben Nädelchen, die bei 182,5° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol und Wasser ist es schwer löslich.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}Cl_6Br_2J_2Pt$:	Gefunden:
Pt	16,86	17,01 %.

6. p-Tolyl-m-bromphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4Br)JCl$, $HgCl_2$,

entsteht, wenn man eine kalt gesättigte wäßrige Quecksilberchloridlösung in eine heiße Lösung des Jodiniumchlorids einträgt. Das Quecksilberdoppelsalz scheidet sich dann in Form fein verästelter, weißer Nädelchen aus, die in Wasser und Alkohol löslich sind und bei 139° schmelzen.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}Cl_3BrJHg$:	Gefunden:
Hg	29,44	29,26 %.

IV. o-Tolyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd und Salze desselben.

Base und Salze dieser Reihe werden analog dargestellt, wie die entsprechenden p-Tolylverbindungen.

1. o-Tolyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4Br)J.OH$,

ist nur in alkalisch reagierender wäßriger Lösung bekannt.

2. o-Tolyl-m-bromphenyljodiniumchlorid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4Br)J.Cl$,

ist ein weißlichgelbes, mikrokristallines Pulver vom Schmelzpunkt 170°. Es ist schwer in Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig löslich.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}ClBrJ$:	Gefunden:
Cl	8,66	8,82 %.

Digitized by Google

3. o-Tolyl-m-bromphenyljodiniumbromid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4Br)J.Br$.

Der bei der Darstellung erhaltene weiße Niederschlag besteht aus mikroskopisch kleinen Säulen, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind. Der Schmelzpunkt dieser Kristalle liegt bei 185°.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}Br_2J$:	Gefunden:
Br + J	63,02	62,98 %.

4. o-Tolyl-m-bromphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4Br)J.Cl]_2, PtCl_4$.

Wird das Jodiniumchlorid in Alkohol gelöst und mit Platinchlorid im Überschuß versetzt, so fällt das Doppelsalz in Form schöner, gelber Blättchen aus, die in Alkohol und Wasser schwer löslich sind und bei 182° unter Zersetzung schmelzen.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}Cl_6Br_2J_2Pt$:	Gefunden:
Pt	16,86	16,56 %.

5. o-Tolyl-m-bromphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4Br)J.Cl, HgCl_2$,

scheidet sich nach mehrstündigem Stehen in Form weißer Nadeln aus, wenn man Jodiniumchlorid in Wasser und Alkohol auflöst und zu der Lösung eine konzentrierte alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid hinzufügt. Dieses Doppelsalz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Bei 110° beginnt es zu schmelzen; die dabei zuerst entstehende Flüssigkeit ist trübe, erst bei 115° wird sie vollständig klar.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}Cl_3BrJHg$:	Gefunden:
Hg	29,44	29,64 %.

6. o-Tolyl-m-bromphenyljodiniumnitrat, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4Br)J.O_3N$.

Fügt man zu der Lösung der Base verdünnte Salpetersäure, so fällt das Nitrat nach kurzer Zeit als weißer, kristallinischer Niederschlag aus, der leicht in Wasser, Alkohol und Eisessig löslich ist. Das Salz schmilzt bei 181° unter Zersetzung.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_2BrJN$:	Gefunden:
N	3,21	3,53 %.

V. α-Naphtyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. α-Naphtyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd, $(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)J.OH$,

ist aus α-Jodosonaphtalin, m-Bromjodobenzol und feuchtem Silberoxyd dargestellt worden. Die wäßrige Lösung dieser Base reagiert schwach alkalisch; dieselbe dient zur Darstellung der Salze, die in bekannter Weise dargestellt wurden.

2. α-Naphtyl-m-bromphenyljodiniumchlorid, $(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)J.Cl$,

kristallisiert in sehr kleinen, gelblich weißen Nädelchen, die bei 159° schmelzen und in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig löslich sind.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}ClBrJ$:	Gefunden:
Cl	7,96	7,67 %.

3. α-Naphtyl-m-bromphenyljodiniumbromid, $(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)J.Br$,

stellt kleine, weiße Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 156° liegt. Es ist in Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}Br_2J$:	Gefunden:
Br + J	58,55	58,28 %.

4. α-Naphtyl-m-bromphenyljodiniumjodid, $(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)J.J$,

ist ein hellgelbes, aus kleinen Nädelchen bestehendes Pulver, das bei 133° unter Zersetzung schmilzt. In Alkohol und Äther ist es löslich.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}BrJ_2$:	Gefunden:
Br + J	62,17	61,91 %.

5. α-Naphtyl-m-bromphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)J.Cl]_2, PtCl_4$.

Jodiniumchlorid und Platinchlorid in alkoholisch-wäßriger Lösung vereinigt, liefern nach einiger Zeit goldgelbe Nädelchen

Digitized by Google

des Platindoppelsalzes, das in Wasser und Alkohol schwer löslich ist; sein Schmelzpunkt liegt bei 158°.

	Berechnet für $C_{22}H_{21}Cl_6Br_2J_2Pt$:	Gefunden:
Pt	15,87	15,79 %.

6. α-Naphtyl-m-bromphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)J.Cl, HgCl_2$.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes löst man das Jodiniumchlorid in Alkohol und versetzt die Lösung mit einer kalt gesättigten Quecksilberchloridlösung. Das bei 278° schmelzende Salz scheidet sich nach einiger Zeit in Form weißer Säulen aus, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}Cl_3BrJHg$:	Gefunden:
Hg	27,96	28,54 %.

7. α-Naphtyl-m-bromphenyljodiniumpyrochromat, $[(C_{10}H_7)C_6H_4Br)J]_2Cr_2O_7$.

Wird die Lösung der freien Base mit einer Lösung von Kaliumbichromat umgesetzt, so erhält man ein dunkelgelbes, aus kleinen Nädelchen bestehendes Pulver, das in Alkohol und Eisessig löslich ist. Beim Erhitzen bräunt es sich und schmilzt unter Zersetzung bei 132°.

	Ber. für $C_{32}H_{22}O_7Br_2J_2Cr_2$:	Gefunden:
Cr_2O_3:	14,69	14,52 %.

Freiburg i. Br., den 25. März 1904.

Digitized by Google

Über Chinonsulfosäure;

von

G. Schultz und R. Stäble.

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule in München.)

Von den Sulfosäuren des Benzochinons waren bisher nur das Kaliumsalz der Chlordioxybenzochinonmonosulfosäure und die sogenannte Euthiochronsäure (Dioxybenzochinondisulfosäure) bekannt. Diese Verbindungen wurden von Hesse[1]), Gräbe[2]) und Greiff[3]) dargestellt und näher untersucht.

Die nicht substituierte Chinonsulfosäure: $C_6H_3O_2SO_3H$, war noch nicht erhalten worden.

Im Folgenden sollen unsere Versuche, welche zu der Herstellung dieser Säure geführt haben und die dabei gemachten Beobachtungen beschrieben werden.

Als einfachster Weg zur Gewinnung von Benzochinonsulfosäure erscheint das direkte Sulfurieren des Chinons.

Mehrfache Versuche, welche von Liebermann[4]), Hesse[5]) und Scheid[6]) zu diesem Zwecke unternommen, und welche mit verdünnter, gewöhnlicher Schwefelsäure und Sulfurylchlorid ausgeführt wurden, ergaben jedoch negative Resultate.

Auch die von uns mit rauchender Schwefelsäure von 40 % SO_3 unter starker Abkühlung angestellten Versuche lieferten keine Chinonsulfosäure, sondern neben Kohle nur geringe Mengen eines grünlich gefärbten, in Alkohol löslichen schlammigen Produktes, welches keine Chinonsulfosäure enthielt.

Wir versuchten sodann durch Oxydation von m-Amidobenzolsulfosäure (Metanilsäure) mit Bleisuperoxyd und Schwefel-

[1]) Ann. Chem. 114, 318.
[2]) Das. 146, 46, 57.
[3]) Jahresbericht 1863, S. 392.
[4]) Ber. 18, 967 (1885).
[5]) Ann. Chem. 114, 300. [6]) Das. 218, 229.

Digitized by Google

säure zum Ziel zu kommen. Hierbei entstand jedoch weder Chinonsulfosäure noch Chinon.[1])

Aussichtsvoller schien es nun, von der Hydrochinonsulfosäure[2]) oder einer p-Amidophenolsulfosäure auszugehen; letztere mußte ein geeignetes Ausgangsmaterial sein, weil p-Amidophenol nach Schmitt[3]) quantitativ in Chinon übergeführt werden kann.

In der Tat haben denn auch diese Verfahren zu der Chinonsulfosäure geführt.

Chinonsulfosäure aus Hydrochinonsulfosäure.

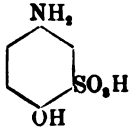
Die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Hydrochinonsulfosäure, deren Barytsalz zur Anwendung kam, ergab kein Resultat. Unter Abspaltung von Schwefelsäure trat starke Zersetzung ein, wobei Blausäure auftrat und Nitranilsäure gebildet wurde. Ebensowenig konnte durch Bromwasser eine irgendwie erhebliche Menge von Chinonsulfosäure erhalten werden.

Jedoch entstand die letztere fast quantitativ dadurch, daß man hydrochinonsulfosaures Baryum in heißem Wasser suspendierte, mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd versetzte und die Lösung mit Chlorkalium behandelte. Dabei schied sich das chinonsulfosaure Kalium in gelblich-braunen glänzenden Blättchen aus.

Die weitere Beschreibung dieser Verbindung folgt unten.

Chinonsulfosäure aus p-Amidophenolsulfosäuren.

Von den beiden, der Theorie nach möglichen isomeren Monosulfosäuren des p-Amidophenols war bisher nur mit Sicherheit die 4-Amidophenol-2-sulfosäure:



[1]) Vergl. Limpricht, Ber. 18, 1419; Bernthsen, Ann. Chem. 177, 84.

[2]) Seyda, Ber. 16, 688; vergl. Hesse, Ann. Chem. 114, 301.

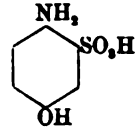
[3]) Dies. Journ. [2] 19, 317.

Digitized by Google

bekannt[1]), welche nach verschiedenen Methoden, unter anderen auch durch Sulfurieren von p-Amidophenol, Reduktion von p-Nitrophenolsulfosäure und elektrolytische Reduktion von m-Nitrobenzolsulfosäure erhalten war.

Dagegen war die 4-Amidophenol-3-sulfosäure bisher noch unbekannt. Der Vollständigkeit wegen haben wir diese Säure hergestellt und ebenso wie die isomere Verbindung der Oxydation unterworfen.

4-Amidophenol-3-sulfosäure:



Diese Verbindung wurde von uns in der Weise dargestellt, daß wir Diazobenzolchlorid mit m-Phenolsulfosäure in Gegenwart von Natronlauge kombinierten und die dabei in blauvioletten Nadeln erhaltene Anilin-azo-m-phenolsulfosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure reduzierten. Dabei schied sich die neue Amidophenolsulfosäure in weißen, glänzenden, büschelförmig gruppierten Kristallnadeln ab, während salzsaures Anilin in den Mutterlaugen blieb.

Die aus heißem Wasser umkristallisierte Substanz enthält 1 Mol. Kristallwasser.

1,069 g verloren beim Erhitzen auf ca. 120° 0,0878 g Wasser.
0,2478 g gaben 0,2710 g $BaSO_4$.
0,2289 g gaben 0,2611 g $BaSO_4$.
0,2180 g lieferten bei 717 mm und 18° 13,7 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3H\end{cases} + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	8,7	8,2 %
S	15,5	15,02 und 15,7 %
N	6,77	6,88 %.

Eigenschaften. Die Säure kristallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol in feinen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln. Sie ist ziemlich schwer löslich in kaltem

[1]) Bennewitz, dies. Journ. [2] 8, 52; Post, Ann. Chem. 205, 49; Gattermann, Ber. 27, 1938.

Digitized by Google

Wasser, indessen bedeutend leichter als ihre Isomeren, die fast unlösliche 4-Amidophenol-2-Sulfosäure und die sehr schwer lösliche 2-Amidophenol-4-Sulfosäure.[1]) 100 Teile Wasser lösen bei 14° fast 2 Teile; von der 2,4-Säure nur 1 Teil, von der 4,2-Säure nur $^1/_{10}$ Teil. In kaltem Alkohol ist die 4,3-Säure unlöslich, ebenso in Äther. Leicht löslich ist sie in Ammoniak oder Alkalien; doch färbt sich die alkalische Lösung alsbald dunkelrotbraun; Salzsäure fällt wieder die feinen Nadeln der Amidosäure.

Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert. Mit Eisenchlorid gibt die Säure in neutraler verdünnter Lösung eine bräunlich-violette Färbung; in salzsaurer Lösung tritt keine Färbung ein. Energische Oxydation ergibt in der Hauptsache Chinon. Überschuß von Brom, in der Hitze einwirkend, führt, wie bei der isomeren 4,2-Säure, zu Bromanil.

In reinem getrocknetem Zustande ist die Säure vollkommen luftbeständig; ihre Lösung färbt sich bei andauerndem Kochen allmählich rötlichbraun; beim Umkristallisieren empfiehlt sich daher Zusatz von etwas schwefliger Säure. — Beim Erhitzen der trockenen Säure im Reagensrohr tritt an den Wänden ein rotvioletter Beschlag auf unter Abspaltung der Sulfogruppe. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen (im Paraffinbade) beginnt die Säure bei 270° sich schwärzlich zu färben, und zersetzt sich bei 285° unter starkem Aufblähen, wobei ebenfalls ein violettes Sublimat auftritt.

Mit salpetriger Säure entsteht die Diazosäure (s. u.).

Beim Behandeln der Amidosäure mit Phosphorpentachlorid und darauf folgendem Zusatz von Anilin entsteht, wie bei den Isomeren, ein Anilid, welches in seinen Löslichkeitsverhältnissen vollkommen mit den Isomeren übereinstimmt. Dasselbe konnte indessen nicht in analysenreiner Form erhalten werden, es scheint durch Nebenprodukte verunreinigt.

Kalisalze.

Durch Aussalzen einer heiß gesättigten Lösung der Amidosäure mittels Chlorkalium ließ sich das Kalisalz nicht dar-

[1]) Post, Ann. Chem. 205, 53.

Digitized by Google

stellen; nach dem Auswaschen erweist sich der in feinen Nadeln ausgeschiedene Körper als kalifrei. Die Amidosäure ist zu schwach, um das Chlorkalium zu zerlegen, und wird daher als freie Säure wieder abgeschieden.

Dagegen entsteht das Kalisalz beim Eintragen eines kleinen Überschusses von Kaliumkarbonat in die heiße Suspension der Säure. Beim Erkalten scheidet sich nichts ab. Erst bei starkem Konzentrieren kristallisieren aus der braun gefärbten Mutterlauge kleine Prismen des Salzes. Die Analyse der abgepreßten und im Vakuum getrockneten Kristalle ergab Folgendes.

1,5160 g verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° nur ½ % Wasser; demnach liegt kein Gehalt an Kristallwasser vor.

1,5 g Substanz lieferten beim Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure 0,5805 g K_2SO_4.

Berechnet für		Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3K:\\NH_2\end{cases}$	17,18 % Kalium;	17,34 %.

Dieses neutrale Kalisalz ist ungemein leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Eisenchlorid färbt seine Lösung intensiv violett.

Durch Versetzen der Amidosäure mit weniger Kaliumkarbonat, als zur Neutralisation nötig ist, wird ein aus gleichen Molekülen von freier Säure und neutralem Salz bestehendes Kalisalz erhalten, welches sich beim Erkalten der heißen Lösung in kleinen rautenförmigen Kristallen, die zu quadratzentimetergroßen Rauten übereinander gelagert waren, abscheidet.

1,3590 g verloren, im Thermostaten auf 110° erhitzt, nur 0,3 % Wasser; es ist demnach kristallwasserfrei.

1,3425 g Substanz gaben 0,2510 g K_2SO_4.

Berechnet für		Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\\NH_2\end{cases} + C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3K:\\NH_2\end{cases}$	9,38 % Kalium;	8,40 %.

Dieses saure Kalisalz ist sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Eisenchlorid färbt es violett.

Digitized by Google

Barytsalz.

Die in heißem Wasser suspendierte Amidosäure wurde mit der berechneten Menge kohlensauren Baryts neutralisiert. Aus der erkalteten Lösung schied sich nichts ab. Erst beim starken Einengen scheiden sich aus der dunkel gefärbten Lösung bräunliche Kristalle (flache, kleine, beiderseitig zugespitzte Prismen) aus. Sie sind in Wasser und heißem, verdünntem Alkohol sehr leicht löslich; unlöslich in kaltem Alkohol. Eisenchlorid färbt intensiv violett, konzentrierte Salpetersäure scheidet sofort schwefelsauren Baryt ab. Kristallwasser ist nicht vorhanden.

Barytbestimmung.

1,3048 g lieferten beim Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure 0,5714 g $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3ba\\NH_2\end{cases}$	26,7 % Baryum;	25,9 %.

4-Diazophenol-3-Sulfosäure.

Eine Suspension der Amidosäure in Wasser wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und bis zum Stehenbleiben der Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier mit Natriumnitrit diazotiert. Die Säure geht hierbei, durch schwaches Erwärmen unterstützt, allmählich in Lösung; beim Erkalten scheiden sich aus der leicht rötlich gefärbten Flüssigkeit farblose, kleine, derbe Tetraëder ab. Beim Konzentrieren der Mutterlauge vermehrt sich die Abscheidung, ohne daß Zersetzung unter Stickstoffentwicklung eintritt; die Diazosulfosäure ist also in heißer wäßriger Lösung ebenso wie ihre beiden Isomeren beständig.

Unter anderen Versuchsbedingungen wurde die Säure in farblosen Prismen kristallisiert erhalten.

Beide Modifikationen erweisen sich durch die rotgelbe Färbung mit Eisenchlorid, den bei 189° liegenden Schmelzpunkt, und dadurch als identisch, daß sie im Gegensatz zur Amidosäure ammoniakalische Silberlösung nicht mehr reduzieren. Bei der Schmelzpunktbestimmung färbt sich die Sub-

Digitized by Google

stanz allmählich schwach rötlich, um schließlich bei 189° unter starkem Aufblähen zu einer voluminösen, grünglänzenden Masse zu schmelzen bezw. sich zu zersetzen. Je nachdem man langsamer oder schneller erhitzt, liegt der Zersetzungspunkt zwischen 188° und 190°. Beim Erhitzen der trockenen Substanz im Reagensrohr tritt wie bei der Amidosäure ein charakteristischer roter Beschlag auf.

In Wasser ist die Diazosäure ziemlich schwer löslich; unlöslich ist sie in Alkohol und Äther. Die alkalische Lösung ist sehr unbeständig.

Zinnchlorür und Salzsäure (Wittsche Lösung) reduziert die Diazosäure ebenso wie ihre Isomeren schon in der Kälte unter lebhafter Stickstoffentwicklung wieder zur Amidosäure, die in kristallinischer Form abgeschieden wird. Mit alkalischem β-Naphtol, einer alkalischen Lösung von β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) oder K-Säure entstehen Azofarbstoffe.

Wasserbestimmung.

1,5440 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0,1280 g Wasser.

Berechnet für

$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\\N:N.OH\end{cases}$ bezw. $C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_2.O\\N:N\end{cases}.H_2O$: 8,26 % Wasser.

Gefunden: 8,29 %.

Stickstoffbestimmung.

0,2363 g entwässerte Substanz gaben bei 718 mm B. und 17° T. 30,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_2.O\\N:N\end{cases}$: 14 % Stickstoff.	13,87 %.

Den Analysen zufolge ist diese Diazosulfosäure im entwässerten Zustande ein inneres Anhydrid von der Formel

$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_2.O\\N:N\end{cases}$ bezw. $C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_2.O\\N\\\|\\N\end{cases}$.

Digitized by Google

Beim Erhitzen mit 25 prozent. Schwefelsäure auf 180° im Druckrohr geht die Diazosulfosäure in Hydrochinon über.

Oxydationsversuche mit der 4-Amidophenol-3-sulfosäure und der 4-Amidophenol-2-sulfosäure.

1. Verhalten gegen Salpetersäure.

4-Amidophenol-3-sulfosäure geht bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure unter Bildung von Blausäure in p-Diazophenol-3-sulfosäure über. Sie verhält sich demnach so wie die isomere 4-Amidophenol-2-sulfosäure, aus welcher Bennewitz[1]) mit Salpetersäure, sogar bei Gegenwart von Harnstoff, die entsprechende Diazophenolsulfosäure erhielt. Bei der Wiederholung des Versuches von Bennewitz konnten wir die Angaben dieses Forschers bestätigen, jedoch dabei beobachten, daß daneben noch etwas Chinon entsteht.

2. Verhalten gegen Brom.

4-Amidophenol-2-sulfosäure und 4-Amidophenol-3-sulfosäure blieben in wäßriger, mit Eis gekühlter Lösung durch die berechnete Menge Brom (8 g Brom auf 10 g Säure) zum größten Teil unverändert. Die von der unveränderten Säure abfiltrierten Lösungen gaben beim Versetzen mit Chlorkalium nur geringe Mengen Chinonsulfosäure.

3. Verhalten gegen Bleisuperoxyd und Schwefelsäure.

Behandelt man 4-Amidophenol-2-sulfosäure (aus p-Amidophenol) mit Bleisuperoxyd und der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure, so entsteht eine reichliche Menge von Chinonsulfosäure, welche einesteils sofort in Form des schwerlöslichen Ammoniaksalzes, andernteils aus den Mutterlaugen mit Chlorkalium als Kalisalz erhalten wird.

Das Ammoniaksalz entsteht nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\\NH_2\end{cases} + O = C_6H_3\begin{cases}O\\SO_3.NH_4\\O\end{cases}.$$

Zur Darstellung dieser beiden Salze verfuhren wir, wie folgt:

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

40 g der Amidosäure wurden in 185 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) suspendiert, und 80 g reinstes, chlorfreies Bleisuperoxyd in kleinen Portionen unter Abkühlung mit Eis und fleißigem Schütteln eingetragen. Die Farbe der Lösung wird sofort violett. Nach zweistündigem Stehen in Eis schieden sich in der tiefviolett gefärbten Flüssigkeit glänzende Blättchen ab.

Um die Reaktion zu vollenden und die ausgeschiedenen Blättchen wieder in Lösung zu bringen, wurde nun schwach erwärmt, wobei die Farbe in Rotgelb umschlägt, vom schwefelsauren Blei und dem unveränderten Bleisuperoxyd abgesaugt und in Eis gestellt. Die Flüssigkeit erstarrte alsbald zu einem steifen Brei goldglänzender Blättchen, die im Habitus große Ähnlichkeit mit Bromanil zeigen, indes in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und Äther absolut unlöslich sind.

Beim Versetzen des Filtrates von den Blättchen mit gesättigter Chlorkaliumlösung fallen sofort in reichlicher Menge etwas dunkler gefärbte Blättchen eines Kalisalzes aus. Die Ausbeute betrug aus 40 g Amidosäure 15 g der goldglänzenden Blättchen und 25 g des Kalisalzes. — Die Produkte wurden nach dem Absaugen wiederholt mit Alkohol und Äther ausgewaschen und zunächst qualitativ auf Stickstoff geprüft. Der ohne Aussalzen erhaltene Körper enthielt reichlich Stickstoff, das Kalisalz war vollkommen stickstofffrei.

Die zuerst ausgeschiedenen Blättchen erwiesen sich bei näherer Untersuchung als das Ammoniaksalz der Chinonsulfosäure, die mit Chlorkaliumlösung ausgefällten Kristalle als das Kaliumsalz derselben Säure.

Die isomere 4-Amidophenol-3-sulfosäure lieferte unter denselben Bedingungen ebenfalls Chinonsulfosäure; jedoch blieb die Ausbeute weit hinter der aus der 4-Amidophenol-2-sulfosäure zurück. Als Hauptprodukt entstand aus ihr ein in Wasser mit violetter Farbe lösliches Produkt, welches nicht weiter untersucht wurde.

Chinonsulfosaures Ammon. Das aus der 4-Amidophenol-2-Sulfosäure ohne Aussalzen erhaltene Produkt wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther im Vakuumexsikkator getrocknet und analysiert.

Digitized by Google

1,0260 g verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° 0,5 %; die Substanz enthält demnach kein Kristallwasser, da ½ Mol. davon bereits einen Gewichtsverlust von 4,2 % bedingen würde.

Die Elementaranalysen wurden ausgeführt durch Verbrennung der Substanz mit chromsaurem Blei bei Vorlage reduzierter Kupferstopfen.

I. 0,2522 g gaben 0,0916 g H_2O und 0,8264 g CO_2.
II. 0,2870 g gaben 0,1008 g H_2O und 0,8740 g CO_2.

Berechnet für

$$C_6H_3\begin{cases}O\\SO_3(NH_4)\\O\end{cases}: \quad 3{,}41\ \%\ H \text{ und } 35{,}12\ \%\ C.$$

Gefunden:

I. 4,04 % H und 35,3 % C.
3,9 % H und 35,5 % C.

Diese Zahlen sind durchgängig ein wenig zu hoch, zeigen aber doch, daß das bei der Reaktion direkt abgeschiedene Produkt fast analysenrein ist.

Vollkommen befriedigende Resultate gab die Analyse der wiederholt aus Wasser kristallisierten, nunmehr in Form feiner Prismen erhaltenen Substanz.

1,5036 g erlitten bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° einen Gewichtsverlust von 0,4 %; demnach enthalten auch die Prismen kein Kristallwasser.

I. 0,2140 g gaben 0,0700 g H_2O und 0,2752 g CO_2.
II. 0,3258 g gaben 0,1053 g H_2O und 0,4165 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C 35,12	35,07	3,68 %
H 3,41	34,90	3,59 „ .

0,2528 g der feinen Prismen gaben bei 717 mm B. und 23° 17,0 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
6,83	6,88 %.

Den Analysen zufolge ist also der vorliegende Körper das neutrale Ammonsalz der Chinonsulfosäure.

Eigenschaften.

Aus der Oxydationslösung kristallisiert das Produkt in dünnen, hell goldglänzenden, unterm Mikroskop meist rechtwinklig begrenzten Tafeln. Beim Umkristallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol gehen die Tafeln in etwas dunkler gefärbte Prismen über. Beide Modifikationen sind sehr leicht

Digitized by Google

löslich in Wasser und in heißem, verdünntem Alkohol; unlöslich in absolutem Alkohol und in Äther.

Die wäßrige oder verdünnt alkoholische Lösung färbt sich beim Erhitzen schnell rot. Zugabe von Natronlauge zum Ammonsalz bewirkt rötliche Färbung der anfangs gelben Lösung, wohl unter Bildung des Natronsalzes. Bei weiterem Zusatz tritt unter dunkelgrünbrauner Färbung Zersetzung ein. Beim Erhitzen der Flüssigkeit ist Ammoniak nachweisbar; ebenso beim Destillieren des trockenen Salzes mit Kalk.

Eisenchloridlösung bewirkt vorübergehend grünlich-schwarze Färbung; ammoniakalische Silberlösung wird bereits in der Kälte reduziert. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennen Ammonsalz und Kalisalz unter Verpuffen und starkem Aufblähen, ähnlich wie Diazosäuren. — Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, färbt sich das Ammonsalz von 185° an grau; von 190°—195° verkohlt es allmählich. Die Haut wird vom Ammonsalz wie vom Kalisalz vorübergehend gebräunt; auf gechromte Wolle ziehen beide in gelbbraunen Tönen (ähnlich Chinon selbst).

Die Reaktionen des Ammonsalzes mit Aminen, sowie die mit Hydrochinon, entsprechen den im folgenden angegebenen des Kalisalzes.

Chinonsulfosaures Kalium. Die bei der Oxydation der 4-Amidophenol-2-Sulfosäure bezw. der Hydrochinonsulfosäure durch Aussalzen mittels Chlorkalium erhaltenen Produkte wurden nach dem Waschen und Trocknen analysiert. Die Analysen wurden ausgeführt durch Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Salpetersäure und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure.

Die Analyse der Blättchen aus der 4,2-Säure ergab:

1 g der aus verdünntem Alkohol kristallisierten, im Vakuum getrockneten Substanz verlor bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° 1,3 mg; demnach liegt kein Gehalt an Kristallwasser vor.

0,9987 g gaben 0,3890 g K_2SO_4.

	Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}O\\SO_3K\\O\end{cases}$	17,25 % Kalium.	17,43 %.

Digitized by Google

Die Analyse der zu gezackten Fächern gruppierten Prismen aus der Hydrochinonsulfosäure gab:

0,9550 g verloren im Thermostaten 1 mg; also enthalten auch die Prismen kein Kristallwasser.

0,9400 g gaben 0,3713 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Kalium	17,25	17,66 %.

Die Zahlen für den Kaligehalt sind etwas zu hoch, da die dem Salz anhaftenden Spuren von Chlorkalium durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol nicht völlig zu entfernen sind.

Eigenschaften.

Aus der Oxydationslösung wurde das Kalisalz mittels Chlorkalium in bräunlichgelben Blättchen oder in ungemein charakteristisch gruppierten ziegelroten Prismen erhalten. Die Blättchen lassen sich in die Prismen überführen durch Kristallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol oder durch Lösen in Wasser und erneutes Fällen mit Chlorkalium. — Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zersetzen sich beide bei ungefähr 235°, ohne eigentlichen Schmelzpunkt.

Beide Modifikationen sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in Äther. Die wäßrige Lösung färbt sich beim Erhitzen sofort rötlich gelb und wird dann schnell dunkelrotbraun. Natronlauge bewirkt grünschwarze Färbung und tiefer gehende Zersetzung. Eisenchloridlösung färbt vorübergehend grünlichschwarz, ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert. — Schweflige Säure reduziert zu hydrochinonsulfosaurem Kali, indes nicht so leicht, wie sie Chinon oder Naphtochinonsulfosäuren reduziert.

Versetzt man eine wäßrige Lösung von Hydrochinon mit einer Lösung des Kali- oder Ammonsalzes der Chinonsulfosäure, so scheiden sich alsbald feine lange, schwarzgrün glänzende Nadeln von Chinhydron ab.

Mit Aminen reagiert das Kali- wie das Ammonsalz meist schon in der Kälte unter Bildung von in Wasser unlöslichen Anilidoverbindungen. — Mit Anilin entsteht in rotgefärbter Lösung ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag, löslich in

Digitized by Google

konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe; para-Toluidin gibt karmoisinrote Färbung, beim Schütteln in der Wärme einen braunen Niederschlag, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv dunkelblauer Farbe löst; Diphenylamin liefert nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen schmutzig blaugrünen Niederschlag, der von konzentrierter Schwefelsäure unter hellblauer Färbung aufgenommen wird; m-Phenylendiamin erzeugt in wäßriger Lösung intensive Rotfärbung.

Chinonsulfosäure. Versuche, zur freien Säure auf einem Umweg über das Barytsalz zu gelangen, waren erfolglos; dagegen entsteht die Säure bei der Oxydation von Hydrochinonsulfosäure mit Bleisuperoxyd. Aus der rotgelb gefärbten Lösung wurden durch sehr viel Alkohol und Äther nach langem Stehen einige wenige Kristalle erhalten, leicht gelblich gefärbte, durchsichtige Prismen, welche in Wasser ungemein leicht löslich sind und mit Anilin sofort unter intensiv karmoisinroter Färbung reagieren. — Diese Kristalle stellen offenbar die freie Sulfosäure des Chinons dar.

Digitized by Google

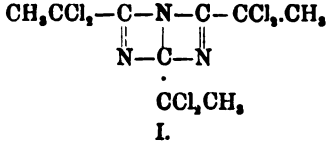
Beiträge zur Kenntnis der chlorierten Acetonitrile;

von

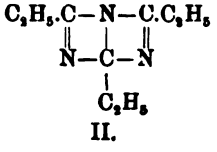
Jul. Tröger und **Otto Lüning.**

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

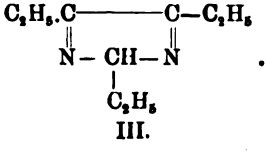
In einer früheren Mitteilung[1]) hat der eine von uns gezeigt, daß das trimolekulare α-Dichlorcyanäthyl (Formel I) bei der Reduktion in trimolekulares α-Monochlorcyanäthyl, dann in Cyanurtriäthyl (Formel II) und schließlich in eine Base $C_9H_{16}N_2$ übergeführt wird. In dieser Base (Formel III), die ein Analogon zu dem aus Kyanphenin durch Reduktion entstehenden Lophin bildet, liegt ein 5-Ring mit 2 N-Atomen vor, der aus dem ursprünglichen 6-Ring, dem symmetrischen Triazin bei der Reduktion unter NH_3-Abspaltung zu resultieren scheint.



I.



II.



III.

Es war nun von Interesse, zu ermitteln, ob sich außer dem Cyanurtriäthyl, sowie dem Kyanphenin $(C_6H_5CN)_3$ noch weitere symmetrische Triazine auffinden lassen würden, die sich den genannten Verbindungen analog verhalten. In dieser Richtung wurde zunächst das von A. Weddige[2]) beschriebene tripolymere Trichloracetonitril $(CCl_3CN)_3$ geprüft.

---

[1]) J. Tröger, dies. Journ. [2] 50, 446–460.

[2]) A. Weddige, das. 33, 76.

Digitized by Google

Reduktionsversuche mit tripolymerem Trichloracetonitril. Das genannte Triazin, $(CCl_3CN)_3$, wurde nach den Angaben von N. Tscherwen-Iwanoff[1]) bereitet, indem das reine flüssige Trichloracetonitril mit trocknem HBr-Gas gesättigt wurde. Es bildet sich hierbei ein dicker Brei, bestehend aus dem HBr-Additionsprodukte des ursprünglichen Nitrils. Läßt man das Ganze nunmehr im geschlossenen Gefäße stehen, so verschwindet die breiartige Masse wieder und nach zweitägigem Stehen ist Polymerisation des Nitrils unter starker HBr-Abspaltung eingetreten. Das aus Alkohol umkristallisierte tripolymere Trichloracetonitril besaß den richtigen Schmelzp. 96°. Mit diesem tripolymeren Nitril wurden Reduktionsversuche in der Weise angestellt, daß das Nitril in alkoholischer Lösung unter zeitweiligem Zufügen von Zinkstaub, sowie geringen Wassermengen so lange auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bis eine Probe der alkoholischen Lösung nach reichlichem Wasserzusatz keine Fällung oder Trübung von unverändertem Nitril mehr erkennen ließ. Hierauf trennt man den Zinkrückstand von der alkoholischen Lösung, destilliert den größten Teil des Alkohols aus dem Filtrate ab, verdünnt mit Wasser, alkalisiert mit NaOH und äthert die alkalische Flüssigkeit aus. Die getrocknete ätherische Flüssigkeit lieferte dann nach dem Abdunsten des Äthers eine geringe Menge eines stark alkalisch reagierenden Öles, das in ein kristallisiertes Platinsalz verwandelt werden konnte, dessen Pt-Gehalt 41,98 % Pt ergab. Bemerkt sei noch, daß bei dem oben erwähnten Alkalisieren ein Gas auftrat, das Lackmuspapier bläute und in dem NH_3, bezw. eine flüchtige Aminbase vorliegen konnte. Die Versuche wurden in verschiedener Weise modifiziert, ließen aber immer erkennen, daß eine Aufspaltung des Triazins eintrat, wofür auch die gelegentlich solcher Versuche beobachtete Essigsäure sprach. Die Reduktionsversuche hatten somit gezeigt, daß es unmöglich ist, in dieser Weise vom tripolymeren Trichloracetonitril zum symmetrischen Cyanurtrimethyl, $(CH_3CN)_3$, zu gelangen, und war somit auch eine weitere Reduktion, die zu einem fünfgliedrigen Ringe mit zwei N-Atomen führen sollte, ausgeschlossen.

[1]) N. Tscherwen-Iwanoff, dies. Journ. [2] 44, 142.

Digitized by Google

Nachdem diese Versuche zu einem negativen Ergebnis geführt hatten, wurde versucht, an dem Monochloracetonitril die polymerisierende Wirkung des Halogenwasserstoffs zu prüfen. Allerdings lagen hierüber bereits Beobachtungen von Weddige und Körner[1]) vor, wonach Mono- sowie Trichloracetonitril mit HCl Additionsprodukte bilden sollen, jedoch nur das HCl-Additionsprodukt des Trichloracetonitrils beim Erhitzen ein tripolymeres Produkt liefern soll. Da die Angaben der genannten Autoren sich auf das obige Mitgeteilte beschränken und auch die weiteren Angaben von Bisschopinck[2]) über die HBr-Additionsprodukte der gechlorten Acetonitrile sehr kurz bemessen sind, so hielten wir immerhin von vornherein die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, daß analog dem Di- und Trichloracetonitril auch das Monochloracetonitril einer Polymerisation fähig sein könnte, zumal ja die diesbezüglichen Mitteilungen erkennen lassen, daß es sich nur um Vorversuche gehandelt haben kann.

Wir haben uns deshalb eingehend mit der Einwirkung von trocknem Chlor-, bezw. Bromwasserstoffgas befaßt, und sind auf Grund vieler Versuche schließlich auch zu demselben Ergebnis wie die obigen Autoren gelangt, haben jedoch hierbei eine Reihe von interessanten Beobachtungen gemacht, über die im Nachstehenden kurz berichtet sein mag. Es zeigten unsere Versuche, daß beim Einleiten der genannten Halogenwasserstoffsäuren in das reine Nitril bei Ausschluß von Feuchtigkeit zunächst allerdings Additionsprodukte entstehen, die fest und kristallinisch sind, die aber, da in ihnen einfache additionelle Verbindungen von sehr labilem Charakter vorliegen, nicht gefaßt werden können. Auffallend ist, daß man, wenn man scheinbar immer unter ganz denselben äußeren Bedingungen arbeitet, nicht immer zu diesen labilen Additionsprodukten gelangt, sondern daß das mit Halogenwasserstoff gesättigte Nitril sich zuweilen sehr lange in verschlossenen Röhren aufbewahren läßt, ohne daß eine Kristallabscheidung erfolgt. Entsteht aber beim längeren oder kürzeren Stehen schließlich eine Kristallabscheidung, so liegt nicht mehr das ursprüngliche

[1]) Weddige u. Körner, dies. Journ. [2] 31, 176.
[2]) Bisschopinck, Ber. 6, 732.

Digitized by Google

labile Anlagerungsprodukt vor, sondern dann haben wir es mit einer relativ beständigen Verbindung zu tun. Es muß hierbei wohl eine molekulare Umlagerung eintreten, der anfangs in den labilen Additionsprodukten nur lose gebundene Halogenwasserstoff muß eine festere Bindung erfahren, und hierzu ist nicht etwa Erhitzen oder eine der üblichen Manipulationen nötig, die man sonst zu solchem Zwecke wohl anzuwenden pflegt, nein der Übergang der labilen in die stabilen Produkte erfolgt ohne jedwedes Zutun, einzig allein durch Stehenlassen des vor Feuchtigkeit geschützten, mit Halogenwasserstoff gesättigten Nitrils. Anfangs glaubten wir, das Sonnenlicht spiele hierbei eine Rolle, doch scheint dies nicht der Fall zu sein, da diese Umwandlung auch bei Produkten beobachtet wurde, die dem direkten Sonnenlichte nicht ausgesetzt waren. Auf jeden Fall geht aus der großen Zahl der von uns angestellten Versuche hervor, daß, falls beim Einleiten von HCl oder HBr in Monochloracetonitril eine kristallinische Verbindung zur Ausscheidung kommt, dieselbe höchst unbeständig ist und selbst im Vakuumexsikkator nicht aufbewahrt werden kann, da sie einfach wieder in ihre Komponenten zerfällt. Hiermit steht in gewissem Einklang die Beobachtung von Bisschopinck (a. a. O.), daß die gechlorten Nitrile mit gasförmigem HBr feste kristallinische Produkte liefern, die in wasserfreiem Äther unlöslich sind und durch Wasser unverzüglich unter Bildung der ursprünglichen Produkte zerlegt werden. Aus dieser Angabe spricht die geringe Beständigkeit der auf diese Weise resultierenden Produkte, doch reicht schon das Liegenlassen solcher vor Feuchtigkeit geschützter Körper hin, um sie wieder in ihre Komponenten zerfallen zu lassen, und bewirkt Wasser im Gegenteil, wenn es in hinreichender Menge auf diese labilen Additionsprodukte einwirkt, eine chemische Umsetzung, die zu dem unten beschriebenen sekundären Amid, $(CH_2ClCO)_2NH$, führt. Dieses gleiche Amid liefern auch die stabilen Produkte, die beim Stehen aus den labilen Körpern gebildet werden. Die Einwirkung von HCl bezw. HBr konnte nun additionelle Verbindungen liefern. Hierfür gibt es ja in der Literatur zahlreiche Beispiele. So existieren von dem Acetonitril und Propionitril sowohl Additionsprodukte mit 1 HCl oder 1 HBr bezw. 2 HBr, und zwar

Digitized by Google

pflegen bei aliphatischen Nitrilen meist nur 1 HCl, wohl aber 2 HBr aufgenommen zu werden, während beim Benzonitril sowohl 2 HCl als auch 2 HBr angelagert werden können. Auch das von Weddige und Körner beschriebene Dichloracetonitril, $CHCl_2CN$, bildet sowohl mit HCl, als auch mit HBr Additionsprodukte, die sogar relativ beständig sind und erst beim Erhitzen unter Abgabe von Halogenwasserstoff und gleichzeitiger Polymerisation des Nitrils zerfallen. Außer der Bildung von derartigen Additionsprodukten, deren Konstitution man am besten sich wohl so erklärt, daß man dieselben als Chlor- oder Bromimide bezw. Bromamide, RCXNH oder $R.CX_2NH_2$, auffaßt, war noch eine weitere Möglichkeit bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf das Monochloracetonitril zu berücksichtigen. Es konnte nämlich der Halogenwasserstoff auch polymerisierend wirken, nicht aber unter Bildung einer symmetrischen tripolymeren Verbindung, sondern indem unter molekularer Umlagerung eine dimolekulare Verbindung gebildet wird, wie z. B. von dem einen von uns bei Einwirkung von Halogenwasserstoff auf das flüssige α-Dichlorpropionitril früher[1]) schon beobachtet worden ist. Der letztere Fall trat jedoch nicht ein, sondern es ergaben sich, wie aus dem Nachstehenden zu ersehen ist, Additionsprodukte, von denen dasjenige mit HCl, wie es bei den aliphatischen Nitrilen meist der Fall ist, nur 1 HCl gebunden enthält, während bei dem HBr-Produkte auffallenderweise 1 HBr an 2 Mol. Nitril gebunden zu sein scheint. Mit Wasser geben aber beide ein sekundäres Amid, das, wie schon oben erwähnt, mit demjenigen, das man aus den labilen Additionsprodukten erhalten kann, identisch ist.

Monochloracetonitril und Chlorwasserstoff. Leitet man gut getrockneten gasförmigen Chlorwasserstoff in reines Monochloracetonitril ein, so ist hierbei nichts Auffälliges zu beobachten, da ein Additionsprodukt hierbei nicht direkt zur Abscheidung gelangt. Fügt man Äther hinzu, nachdem HCl eingeleitet war, so erfolgt die Abscheidung eines klebrigen weißen Produktes. Durch erneutes Einleiten von HCl verschwinden die klebrigen Eigenschaften des ausgeschiedenen

[1]) J. Tröger, dies. Journ. [2] 46, 354.

Digitized by Google

Produktes, die Flüssigkeit klärt sich und ein weißes, feinkristallinisches Additionsprodukt setzt sich ab, das als ein labiles HCl-Anlagerungsprodukt von obigem Nitril zu betrachten ist, da es an der Luft nach dem Abfiltrieren wieder in seine Bestandteile zerfällt. Wir haben nun bei unseren Versuchen die Abscheidung dieses labilen Körpers dadurch umgangen, daß wir den Zusatz von Äther unterließen und das in einem zugeschmolzenen Rohre aufbewahrte, mit HCl gesättigte Nitril einfach bis zur Kristallabscheidung stehen ließen, was zuweilen mehrere Tage Zeit erfordert. Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle sind ziemlich gut ausgebildet und setzen sich meist in warzenähnlichen Gebilden ab. Die Menge dieser Kristalle kann durch Belichten oder längeres Stehenlassen nicht vermehrt werden, sondern scheint von der Menge der vom Nitril aufgenommenen Salzsäure abhängig zu sein. Umkristallisieren dieses Reaktionsproduktes ist unmöglich, da derartige Additionsprodukte durch Lösungsmittel leicht zersetzlich sind, besonders wenn diese wasserhaltig sind. Das Reaktionsprodukt wurde deshalb nur zwischen Fließpapier abgepreßt und im Exsikkator über Ätzkalk zur Beseitigung etwaiger anhaftender HCl aufbewahrt. Nachstehende Analyse zeigt, daß in dem Körper ein Additionsprodukt von 1 Mol. HCl an 1 Mol. Nitril vorliegt, und dürfte dieser Körper wohl als ein Monochloracetimidchlorid, $C_2H_3NCl_2 = CH_2(Cl)CCl{:}NH$, aufzufassen sein.

I. 0,1400 g Substanz gaben 0,3574 g AgCl, entsprechend 0,08841 g Cl = 63,15 % Cl.

II. 0,1583 g Substanz gaben 0,4015 g AgCl, entsprechend 0,099326 g 62,75 % Cl.

III. 0,3058 g Subst. gaben 33,5 ccm feuchten N bei 21° und 750 mm, entsprechend 12,3 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_2H_3NCl_2$	I.	II.	III.
Cl = 63,39	63,15	62,75	—
N = 12,5	—	—	12,3 %.

Auffallend ist an diesem Chlorwasserstoffadditionsprodukte die zersetzende Wirkung des Wassers. Bereits mit kaltem Wasser wird es in sekundäres Amid unter Abspaltung von NH_4Cl verwandelt. Übergießt man es mit nicht zu viel Wasser, so löst es sich darin bereits in der Kälte auf, und

Digitized by Google

nach kurzem Stehen scheidet sich aus der wäßrigen Lösung das Dichlordiacetamid, $C_4H_5NO_2Cl_2 = (CH_2ClCO)_2NH$, in weißen glänzenden Kristallen ab. Dieser Körper ist identisch mit dem neuerdings von W. König[1]) durch Umsetzung von CH_2ClCN und $CH_2ClCOOH$ erhaltenen Produkte, wenngleich auch zwischen den beiderseitig erhaltenen Produkten sich kleine Differenzen[2]) in den physikalischen Eigenschaften bemerkbar machen. Die Kristallform des genannten sekundären Amids hängt bei dieser Art der Bildung von der zum Lösen des Monochloracetimidchlorids angewandten Wassermenge ab. Zuweilen erhielten wir ein weißes, feinkristallinisches Pulver, andererseits wieder glänzende weiße Kristallblättchen oder Nädelchen. Den Schmelz- und Zersetzungspunkt fanden wir für diesen Körper bei 195°, zuweilen wohl auch 1—2 Grade niedriger. Die Entstehung dieses sekundären Amids ist leicht verständlich, und hat bereits Engler die Bildung eines Körpers $(CH_2BrCO)_2NH$ aus $CH_2Br.CN.HBr$ und Wasser beschrieben.

Daß tatsächlich in dem von uns erhaltenen Körper ein Dichlordiacetamid vorliegt, bestätigt nachstehende Analyse.

Analysen von Produkten verschiedener Darstellung.

I. 0,1203 g Substanz gaben 0,2023 g AgCl, entsprechend 0,05005 g Cl = 41,6 % Cl.

II. 0,1110 g Substanz gaben 0,1844 g AgCl, entsprechend 0,04562 g Cl = 41,1 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_4H_5NO_2Cl_2$:	Gefunden: I.	II.
Cl = 41,82	41,6	41,1 %.

[1]) W. König, dies. Journ. [2] 69, 1—39.

[2]) Genannter Autor gibt den Schmelzp. 189° an und sagt, daß der Körper die Nasenschleimhaut reize. Letztere Eigenschaft kann unseres Erachtens nach nur von sehr kleinen Verunreinigungen herrühren, da unser sekundäres Amid völlig geruchlos war, wir aber andererseits einen äußerst scharfen, beißenden Geruch an dem oben erwähnten HCl-Additionsprodukte stets wahrnahmen, sobald es aus den Röhren genommen wurde. Aber auch an diesem Produkte verliert sich dieser höchst unangenehm sich bemerkbar machende Geruch, wenn man dieses längere Zeit im Vakuumexsikkator von den flüchtigen, riechenden Bestandteilen befreit.

Digitized by Google

Um die Identität dieses Dichlordiacetamides mit demjenigen zu beweisen, das wir aus dem unten beschriebenen HBr-Reaktionsprodukte des Monochloracetonitrils durch analoge Behandlung mit Wasser erhalten konnten, haben wir die beiden Produkte in alkoholischer Lösung mit p-toluolsulfinsaurem Natrium umgesetzt. Das Produkt, dessen weiter unten kurz Erwähnung getan wird, war in beiden Fällen dasselbe.

Monochloracetonitril und Bromwasserstoff. So glatt scheinbar diese Umsetzung vor sich geht und so gut auch das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt in seinem Aussehen ist, so schwierig ist es andererseits, das Produkt in analysenreiner Form zu gewinnen, und wenn auch die weiter unten mitgeteilten Analysen nicht ganz den üblichen Anforderungen, die man an eine chemische Analyse zu stellen pflegt, entsprechen, so haben wir doch vorläufig von weiteren Reinigungsversuchen Abstand genommen, nachdem alle unsere diesbezüglichen Versuche nur zu negativem Ergebnis führten.

Gerade, weil in diesem Falle eine bisher unseres Vermutens wohl noch nicht beobachtete Anlagerung von 1 Mol. HBr an 2 Mol. Nitril vorzuliegen scheint, sind wir doppelt bemüht gewesen, diese analytischen Befunde günstiger zu gestalten, mußten aber doch nach Aufwand von recht viel Mühe und Zeit vorläufig auf eine zufriedenstellende Lösung der sich bietenden Schwierigkeiten verzichten. Es seien daher nachstehend unsere vielen Versuchsreihen nur kurz berührt. Leitet man trocknen HBr in reines Monochloracetonitril ein, so pflegt meist die Flüssigkeit klar zu bleiben, und nur unter ganz gewissen, scheinbar ganz zufälligen Bedingungen tritt die Abscheidung eines weißen labilen HBr-Additionsproduktes ein, das sich nicht analysieren läßt, da es selbst beim Aufbewahren im Vakuumexsikkator in seine Bestandteile wieder zerfällt. Bleibt jedoch diese labile Verbindung, die im Nitril sich abgeschieden hat, mit letzterem im verschlossenen Rohr stehen, so ist äußerlich an dem Produkte keine Veränderung wahrzunehmen, obgleich das nach einiger Zeit aus dem Rohre genommene Reaktionsprodukt in eine stabile Verbindung verwandelt worden ist. Dieses stabile Produkt erhält man auch, wenn Monochloracetonitril, das mit HBr gesättigt war und

Digitized by Google

bei dem die obige labile Verbindung sich nicht abgeschieden hatte, einige Tage stehen bleibt. Aus der anfangs völlig klaren Flüssigkeit scheiden sich dann, zuweilen schon nach eintägigem Stehen, gut ausgebildete, meist zu Warzen gruppierte Kristalle ab. Häufig beobachtet man vor dieser Kristallabscheidung, daß das anfangs leicht bewegliche Nitril unter schwacher Gelbfärbung dickflüssig wird, welche Eigenschaft sich meist wieder verliert, wenn die Kristallabscheidung erfolgt ist. Fast immer beobachteten wir beim Öffnen der Röhren einen äußerst widerlichen Geruch, der an verunreinigtes Acetamid erinnert, der aber sicher nur auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, da das längere Zeit im evakuierten Exsikkator aufbewahrte Produkt diesen Geruch nicht mehr zeigt. Außer durch diesen unangenehmen Geruch macht sich diese Verunreinigung meist noch dadurch bemerkbar, daß beim Sammeln des Reaktionsproduktes die Nasenschleimhäute sowie die Augen stark gereizt werden. Wir haben nun ein völlig geruchloses Produkt zu wiederholten Malen bereitet und analysiert, doch lassen alle unsere Analysen erkennen, daß trotz des guten Aussehens unserem Reaktionsprodukte noch geringe Verunreinigungen anhaften müssen, die eine zufriedenstellende Analyse geradezu unmöglich machen. Meist scheinen die großen Kristalle HBr oder einen anderen bromhaltigen Körper einzuschließen. Hierfür spricht wenigstens, daß lange Zeit im Exsikkator aufbewahrte Produkte immer etwas Neigung zum Klebrigwerden zeigen, und daß solche Produkte eine farblose Jodkaliumlösung gelb färben, was nahezu reine Produkte nicht tun. Es ließe sich das so erklären, daß der Bromwasserstoff beim längeren Aufbewahren des Reaktionsproduktes sich oxydiert. Für ein solches Einschließen von HBr von den Kristallen sprechen die anfangs erhaltenen Halogenbestimmungen, die viel höher ausfielen, als solche, bei denen uns einigermaßen reinere Produkte vorzuliegen schienen. So fanden wir beispielsweise bei allen zuerst analysierten Produkten[1]) ca. 2,44 mal mehr (AgCl + AgBr) als angewandte Substanz (2,42, 2,44, 2,44, 2,48, 2,44, 2,46 usw.), während später analysierte Produkte, die

[1]) Auf die Anführung dieser großen Anzahl von Analysen mag hier verzichtet sein.

Digitized by Google

nicht mehr beim längeren Stehen klebrig wurden, nur ca. 2,24 mal mehr (AgCl + AgBr) gaben, als Substanz bei der Analyse in Arbeit genommen war. Wir haben schließlich dadurch eine Reinigung des Reaktionsproduktes bis zu gewissem Grade erzielt, daß wir das durch Verweilen im Exsikkator über Kalk getrocknete Produkt in wenig kaltem, wasserfreien Methylalkohol lösten, hierzu wasserfreien Äther fügten und, falls die Kristallabscheidung nicht sofort eintrat, dieselbe durch Reiben mit einem Glasstab bewirkten. Man gelangt so zu einem rein weißen, mikrokristallinischen Produkte, das sich im Exsikkator lange Zeit unverändert aufbewahren läßt, das aber scheinbar immer noch außer dem eigentlichen Reaktionsprodukte geringe Mengen eines bromhaltigen Körpers, vermutlich NH_4Br enthalten dürfte. Die in dieser Weise gereinigten Produkte, welche den Schmelz- und Zersetzungsp. 143° besaßen, gaben nachstehende Analysenwerte.

I. 0,1258 g Substanz gaben 0,2788 g (AgCl + AgBr)[1]), diese verloren beim Erhitzen im Chlorstrome 0,02882 g, hieraus berechnet sich für Brom 41,3 % und für Chlor 30,72 %.

II. 0,2467 g Substanz gaben 0,5445 g (AgCl + AgBr), diese verloren beim Erhitzen im Chlorstrome 0,0559 g; hieraus berechnet sich 40,8 % Brom und 30,68 % Chlor.

III. 0,1165 g Substanz gaben 12 ccm N bei 23° und 760 mm, entsprechend 11,68 % N.

IV. 0,2420 g Substanz gaben 27,2 ccm N bei 24° und 756 mm, entsprechend 12,62 % N.

V. 02452 g Substanz gaben 26,7 ccm N bei 21° und 757 mm, entsprechend 12,47 % N.

Da scheinbar das analysierte Produkt geringe Mengen HBr oder NH_4Br enthielt, so ließ sich nur unter Zugrundelegung der für Cl und N gefundenen Werte eine eventuelle Formel aufstellen. Nach den für diese Elemente gefundenen Zahlenwerten ist aber ein Körper von der Formel $CH_2ClCN + HBr$, bezw. ein solcher von der Formel $CH_2ClCN + 2HBr$ ausgeschlossen, da man hiernach viel höheren Bromgehalt und

[1]) Das Gemenge von (AgCl + AgBr) wurde auf einem tarierten Filter gewogen, dann möglichst vom Filter in einen Tiegel oder ein Kugelrohr gebracht, nach dem Schmelzen das Gewicht des Gemenges bestimmt, letzteres mit Chlor behandelt und die gefundene Differenz dann auf die ursprüngliche Menge umgerechnet.

Digitized by Google

niedrigeren Stickstoffgehalt hätte finden müssen. Die Analysenzahlen lassen erkennen, daß der Körper auf 1 Atom N 1 Atom Cl enthält und auf 2 N und 2 Cl nur 1 Atom Br zu rechnen ist. Ein Körper, welcher auf 2 Mol. CH_2ClCN nur 1 HBr enthielte, würde, wenn man von dem zu hoch gefundenen Br-Gehalt absieht, obigen Analysenzahlen entsprechen.

$(CH_2ClCN)_2HBr$ verlangt 30,6 % Cl, 12,1 % N und 34,5 % Br.

Hiermit stehen die obigen Chlor- und Stickstoffbestimmungen im Einklange. Der höhere Bromgehalt, sowie das Plus im N dürften für eine etwaige Verunreinigung von NH_4Br sprechen. Die für C und H gefundenen Werte entsprechen infolge eben dieser eventuellen Verunreinigung gleichfalls nur annähernd den für obige Formel sich berechnenden Zahlen.

Sollte sich die obige Formel bestätigen, so könnte man sich vielleicht die Anlagerung von 1 Mol. HBr an 2 Mol. Nitril so erklären, daß zwischen den beiden C-Atomen der beiden CN-Gruppen eine Bindung eintritt, und diese C-Atome dann noch mit einer (NBr)- bezw. (NH)-Gruppe gebunden sind (vergl. beistehende Formel)

$$\begin{array}{l} CH_2Cl.C{=}NBr \\ \quad\quad\quad | \\ CH_2Cl.C{=}NH \end{array}.$$

Hiermit stände auch die Bildung des sekundären Amids bei der Einwirkung von H_2O im Einklang. Denn es würde bei Einwirkung von 2 Mol. H_2O einfach eine Abspaltung von NH_4Br eintreten.

Gibt man zu dem HBr-Produkte des Monochloracetonitrils Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so löst es sich ganz glatt auf und nach einiger Zeit beobachtet man die Abscheidung von schönen glänzenden Kristallblättchen, die das obige Dichlordiacetamid, $(CH_2ClCO)_2NH$ darstellen.

Auch hier fanden wir den Schmelzp. 193° bezw. 195°. Nachstehende Analyse bestätigt die richtige Zusammensetzung des erhaltenen Produktes.

0,1203 g Substanz gaben 0,2023 g AgCl, entsprechend 0,050045 g Cl = 41,57 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_4H_5Cl_2O_2N$:	Gefunden:
Cl = 41,82	41,57 %.

Digitized by Google

Bei der Umsetzung mit p-toluolsulfinsaurem Salze in alkoholischer Lösung im Rohr entstand derselbe Körper (Schmelzpunkt 164°), den wir auch aus dem Dichlordiacetamid, das aus dem Produkte ($CH_2ClCN + HCl$) bereitet war, durch analoge Behandlung erhielten. Durch den Schmelzpunkt wird die Identität bewiesen. Der Körper, dessen Analysen durch Zufall verunglückten und den wir nur in geringer Menge zur Verfügung hatten, dürfte ein p-Ditolylsulfondiacetamid, $[CH_2(SO_2C_7H_7)CO]_2NH$ darstellen. Wir werden, sobald uns neue Mengen des sekundären Amids zur Verfügung stehen, diese Lücke ergänzen.

Bemerkt sei noch, daß wir auch wiederholt bei Darstellung des sog. HBr-Produktes des Monochloracetonitrils zu Verbindungen kamen, die scheinbar wenig oder gar kein Brom enthielten, und die doch mit Wasser unter Bildung des sekundären Amides reagierten. Wir vermögen uns vorläufig diesen Widerspruch nicht zu erklären und führen nur deshalb diese unfertigen Versuche hier an, weil auch von anderer Seite Untersuchungen mit dem Monochloracetonitril ausgeführt sind, die zu demselben sekundären Amide geführt haben, das wir schon seit langer Zeit unter den Händen hatten. Wir werden das Studium der Einwirkung von HBr auf das Nitril fortsetzen und versuchen, ob es nicht doch, trotz der vielen bisherigen erfolglosen Bemühungen unsererseits, noch gelingen sollte, zu einem analysenreinen Produkte zu gelangen. Bemerkt sei schließlich noch, daß, wenn man das durch Einleiten von HBr in das Nitril erhaltene labile Additionsprodukt im geschlossenen Rohre erhitzt, das anfangs abgeschiedene Produkt sich unter starker Bräunung der Flüssigkeit auflöst. Nach längerem Stehen scheiden sich dann aus der dunklen Flüssigkeit feste beständige Kristalle ab, die mit Wasser sich zu dem oben erwähnten sekundären Amid umsetzen. Es tritt also, wie diese Angabe zeigt, nicht die gewünschte Polymerisation ein, da ein Polymerisationsprodukt mit Wasser nicht in dem angedeuteten Sinne reagieren würde.

Digitized by Google

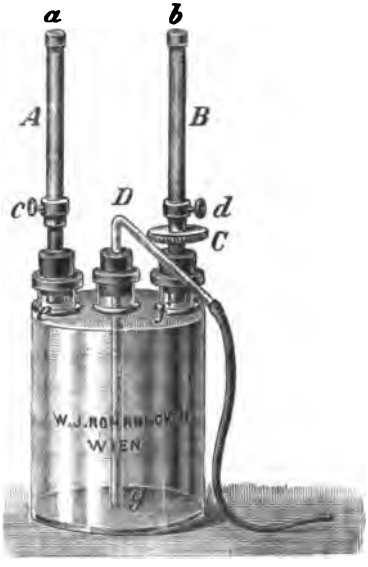
Zur Kennzeichnung der Flamme;

von

Nic. Teclu.

Bei Gelegenheit eines Versuches mit der Leuchtgasflamme wurde eine Erscheinung beobachtet, welche bei näherer Untersuchung erkennen ließ, daß die Flamme sich in außergewöhnlicher Weise eignet, den Druck der Flammenatmosphäre zu veranschaulichen.

Eine Vorrichtung[1]), welche diesem Zwecke dienen kann, ist in der nebenstehenden Abbildung ersichtlich.



Der Vorgang ist folgendergender: Durch den einen Hals einer dreihalsigen Woulfeschen Flasche strömt vermittelst einer entsprechend gebogenen Glasröhre das Leuchtgas bei Dg in die Flasche, verdrängt die Luft aus derselben und gelangt durch die luftdicht in den beiden anderen Hälsen eingesetzten Röhren A und B ins Freie. Letztere sind knapp übereinander verschiebbare Doppelröhren aus Messing, von denen die feststehenden eine Länge von 20 cm und eine Weite von 17 mm besitzen. Die äußeren, beweglichen Röhren haben eine Länge von 16 cm und sind am oberen Ende mit Messingkappen[2]) a und b versehen, deren

[1]) Der Apparat wird von W. J. Rohrbecks Nachfolger in Wien angefertigt.

[2]) Um Explosionserscheinungen zu vermeiden, sind in den Messingkappen Drahtnetze eingelegt.

Digitized by Google

obere Öffnung im Durchmesser 10 mm beträgt; am unteren Ende derselben sind Stellschrauben *c* und *d* angebracht, und überdies ruht die äußere Röhre *B* auf einer Mikrometerschraube *c*, welche das Heben und Senken der Röhre um minimale Höhendifferenzen ermöglicht.

Entzündet man das aus den Röhren ausströmende Leuchtgas, so entstehen unter den obwaltenden Umständen, da in den Röhren gleiche Druckverhältnisse bestehen und gleiche Ausflußöffnungen vorhanden sind, gleiche Flammen, die mitunter selbst eine Höhe von über 40 cm erreichen, wobei die Gleichheit der Flammen anscheinend unverändert bleibt, selbst wenn die Röhren gleich oder verschieden hoch gestellt werden. Eine Änderung der Flammen, die besonders an den Höhenverhältnissen derselben wahrnehmbar wird, tritt dagegen ein, wenn das Zuströmen des Leuchtgases durch teilweißes Schließen des Gashahnes gehemmt wird. In diesem Falle werden die Flammen nicht nur im allgemeinen kleiner, sondern sie sind auch nur dann gleich hoch, wenn auch die Ausflußröhren gleich lang sind; bei der geringsten Höhendifferenz der letzteren erscheint die Flamme auf der längeren Röhre höher, als auf der kürzeren, und man kann diese Erscheinung durch Verschieben der Röhren bald auf der einen oder der anderen Röhre hervorrufen. Wird ferner, nach Füllung der Flasche, der Zufluß des Leuchtgases durch Schließen des Gashahnes unterbrochen, dann erlöscht eine Flamme, falls die Röhren nicht gleich hoch gestellt waren, wobei die andere sich stets auf der höher gestellten Röhre befindet, und überdies nicht nur dann erlöscht, wenn der Vorrat an Leuchtgas in der Flasche erschöpft ist, sondern auch, wenn die andere Röhre verschlossen wird. Unter sonst gleichen Umständen erlöschen endlich auch beide Flammen gleichzeitig, wenn beide Röhren ganz genau gleich hoch gestellt sind. Diese Gleichgewichtslage des ausströmenden Leuchtgases ist aber von so außerordentlicher Empfindlichkeit, daß sie selbst durch Einstellung der Röhren vermittelst einer Wasserwage nicht erreicht werden kann, und auch bei Anwendung der an der einen Röhre angebrachten Mikrometerschraube nur dann zu erzielen ist, wenn in den Röhrenkappen mehrere Lagen von feinem Drahtnetz eingelegt sind. Aber selbst unter solchen Um-

Digitized by Google

ständen werden noch außerordentlich kleine Druckdifferenzen an dem Apparate wahrgenommen.

Nimmt man an, daß eine Luftsäule, gleiche Dichte derselben vorausgesetzt, bei einer Höhe von etwa 8000000 mm dem Drucke einer Atmosphäre entspricht, so ergibt sich, da an dem Apparate die Wirkung einer Höhendifferenz der Ausflußröhren von 0,1 mm noch beobachtet werden kann, eine Empfindlichkeit desselben, die noch:

$$0.1 : 8000000 = 0.00000001 \text{ mm}$$

Atmosphärendruck anzeigt.

Auch wenn die Querschnitte der Ausflußöffnungen verschieden sind, treten im allgemeinen analoge Flammenerscheinungen auf, nur läßt sich der früher erwähnte Gleichgewichtszustand des Leuchtgases durch Gleichstellung der Röhrenhöhen nicht mehr erreichen, es tritt dieser Zustand vielmehr nur dann ein, wenn die Ausflußröhre mit der weiteren Öffnung höher gestellt ist, und diese muß desto länger sein, je größer die Differenz der Ausflußquerschnitte wird. Auffallend ist diesbezüglich die Erscheinung, daß, wenn Leuchtgas aus der gefüllten Flasche nach Absperrung des Gashahnes entströmt und eine Flamme den Ausflußöffnungen gleich hochgestellter Röhren von verschiedenem Querschnitte genähert wird, eine Flammenbildung nur auf der kleineren Ausflußöffnung zu beobachten ist.

Wien, im April 1904, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie.

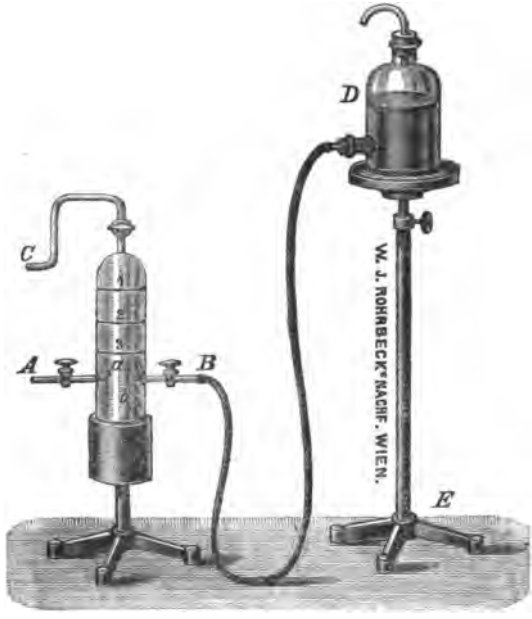
Digitized by Google

Zur Darstellung des Knallgases;

von

Nic. Teclu.

Für die Darstellung von Knallgas durch Mischen von Sauerstoff und Wasserstoff eignet sich zu Vorlesungszwecken eine Vorrichtung[1]), die durch nebenstehende Abbildung ersichtlich gemacht ist. Sie besteht der Hauptsache nach aus



einer Glasröhre von 25 cm Länge und 5 cm Weite, die unten geschlossen ist und bei vertikaler Stellung durch Einschieben in ein entsprechendes Stativ befestigt wird. Das obere Ende dieser Röhre steht mit einer engen Glasröhre in Verbindung, die ihrerseits einen Glashahn trägt und am äußeren Ende

[1]) Der Apparat wird von W. J. Rohrbecks Nachfolger in Wien angefertigt.

Digitized by Google

seitlich gebogen ist. In das weite Glasrohr, ungefähr im unteren Drittel derselben sind seitlich, in horizontaler Richtung einander gegenübergestellt zwei Glasröhren *A* und *B* eingeschmolzen. Beide sind mit Glashähnen versehen und reichen zum teil in das weite Glasrohr hinein, die Röhre *A* mit nach aufwärts, die Röhre *B* mit nach abwärts gebogenem Ende. Schließlich bewerkstelligt die Röhre *B* vermittelst eines Kautschukschlauches die Verbindung mit einer tubulierten Flasche, welche etwa 500 cm^3 faßt.

Um die Mischung der Gase zu bewirken, füllt man zunächst die Flasche mit Wasser, stellt sie auf ein entsprechend hohes Stativ und öffnet alle drei Hähne. Das Wasser fließt in den Apparat, die Luft aus demselben verdrängend, beginnt zunächst bei *A* in ein untergestelltes Gefäß abzutropfen, worauf der Hahn dieser Röhre, die mit Wasser vollständig gefüllt sein muß, sofort zu schließen ist. Weiter wird auch der oberste Hahn abgesperrt, wenn die Füllung des Apparates erfolgt ist, worauf man vermittels eines Kautschukschlauches, der von Luft befreit wurde, die Verbindung zwischen einem Sauerstoff enthaltenden Gasometer und der Röhre *A* herstellt. Es kann nun, je nach der Stellung dieses Hahnes, der Zufluß von Sauerstoff in den Apparat so geregelt werden, daß es ohne Schwierigkeit gelingt, sehr genau bis zur eingebrannten Marke ein Volumen dieses Gases in denselben eintreten zu lassen.

Auch der Wasserstoff wird in derselben Weise in den Apparat übertragen, nur ist zu berücksichtigen, daß nach der Einführung des Sauerstoffs die Röhre *A* ebenfalls dieses Gas enthält und aus derselben entfernt werden muß. Dies geschieht, nach Beseitigung des Kautschukschlauches, durch Öffnung des Hahnes der Röhre *A* für einige Augenblicke, wodurch sich diese sofort mit Wasser füllt, und erst nach diesem Vorgange wird der von Luft befreite Kautschukschlauch eines Wasserstoff liefernden Apparates, etwa des Kippschen Apparates, mit der Gaseinleitungsröhre in Verbindung gesetzt, um durch entsprechende Handhabung des Hahnes dieser Röhre zwei Volumen dieses Gases, übereinstimmend mit der eingebrannten Marke, in den Apparat einführen zu können. Das Entnehmen des Knallgases aus dem Apparate erfolgt dann

Digitized by Google

durch Öffnen des oberen Hahnes. Man verdrängt die Luft aus der Röhre desselben und leitet das Gasgemisch in die Seifenlösung eines untergestellten Gefäßes. Das Knallgas kann auch gegebenen Falles zu anderweitigen Versuchen, etwa in einen Kautschukbeutel, übertragen werden.

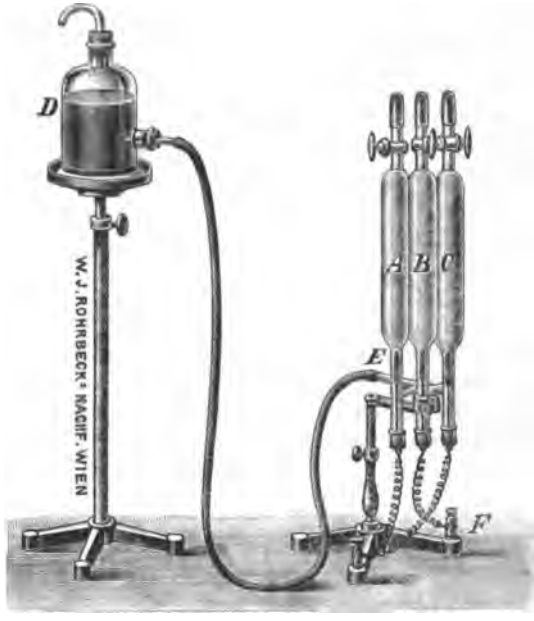
Wien, im April 1904, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie.

Über die Elektrolyse des Wassers;

von

Nic. Teclu.

Nebenstehende Zeichnung veranschaulicht einen Apparat[1]) zur Elektrolyse des Wassers für Vorlesungszwecke. Derselbe



besteht im wesentlichen aus drei gleich langen, in senkrechter Richtung parallel laufenden Glasröhren, welche miteinander

[1]) Derselbe wird von W. J. Rohrbachs Nachfolger in Wien angefertigt.

Digitized by Google

verbunden, in einem eisernen Stative befestigt sind. An diesen Röhren sind drei Hauptbestandteile von einander zu unterscheiden: Die Hahnröhren[1]), deren Länge 5 cm und deren Weite 9 mm beträgt; die Gasröhren[2]), welche eine Länge von 20 cm und eine Weite von 25 mm haben, und die Elektrodenröhren[3]); diese stehen durch horizontale Röhren miteinander in Verbindung und münden bei *E* in ein Glasrohr von gleicher Richtung; die Länge der Röhre entspricht 11 cm und die Weite derselben 15 mm. Mit der Mündung *E* steht ein Kautschukschlauch in Verbindung, welcher zu einer tubulierten Flasche führt, die das angesäuerte Wasser enthält.

Es wird zunächst der Apparat gefüllt, indem man die Messingkappen entfernt, die Hähne öffnet und die tubulierte Flasche auf ein entsprechend hohes Stativ stellt. Nach Verdrängung der Luft findet sich meist, sobald die Hähne geschlossen werden, oberhalb derselben in den Hahnröhren Wasser, welches mit Hilfe von Filtrierpapier zu entfernen ist, worauf die Messingkappen wieder aufgesetzt werden. Wird nun der elektrische Strom tätig, dann füllen sich gleichzeitig alle drei Röhren, die seitlichen mit Wasserstoff und die mittleren mit Sauerstoff. Bei diesem Vorgange bemerkt man, daß die Sauerstoffröhre in ihrer Füllung um etwas zurückbleibt, was durch die gleichzeitige, teilweise Überführung geringer Mengen von Sauerstoff in Ozon seine Erklärung findet. Indem schließlich, nach Unterbrechung des elektrischen Stromes, die Hähne der Reihe nach geöffnet werden, können die üblichen Reaktionen auf Wasserstoff, Sauerstoff und Ozon mit der erforderlichen Deutlichkeit ausgeführt werden.

Wien, im April 1904, Chemisches Laboratorium der Handels-Akademie.

---

[1]) Diese sind mit anschließenden Messingkappen versehen; ihre kreisrunde, obere Öffnung beträgt im Durchmesser 1 mm.

[2]) Diese sollen möglichst gleichen Inhalt haben und gleich hoch sein, welche Bedingungen bei Anfertigung des Apparates ohne besondere Schwierigkeit erfüllt werden konnten. Von den drei Röhren des Apparates ist der Inhalt von *A* 79 cm³, von *B* 78,8, und von *C* 78,8 cm³.

[3]) Die Elektrodenröhren sind in üblicher Weise mit Elektroden aus Platinblech versehen, von denen 2 die Kathode und 1 die Anode bilden. Die Leitungsdrähte derselben führen durch Kautschukpfropfe, die gleichzeitig den Verschluß der Elektrodenröhren bilden.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

25. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

VI. Abhandlung: Über Tolyl- und Benzylderivate des Furodiazols und Thiodiazols;

von

Henry P. Stevens.[1])

Die als Ausgangsmaterial dienenden sek. symm. Säurehydrazide wurden durch Einwirkung von Jod in alkoholischer Lösung auf die primären Säurehydrazide oder durch Erhitzen der letzteren mit Säureester im geschlossenen Rohr dargestellt nach den Methoden, wie sie Curtius allgemein zur Gewinnung der sek. symm. Säurehydrazide angegeben hat.

$$R.COOC_2H_5 + N_2H_4H_2O = R.CONH.NH_2 + C_2H_5OH + H_2O$$
$$12\,R.CONH.NH_2 + 2\,J_2 = 5\,R.CO.NH.NHCOR + 4\,N_2H_5J + N_2$$
$$R.COOC_2H_5 + NH_2NH.COR = R.CO.NH.NHCOR + C_2H_5OH.$$

Die aus Hydrazinhydrat und Säureester zunächst gewonnenen primären Säurehydrazide wurden, soweit neu dargestellt[2]), als solche in Form ihrer Aldehydkondensationsprodukte gekennzeichnet.

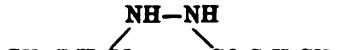
Die sek. Hydrazide der drei Toluylsäuren spalten beim Erhitzen auf 300° leicht Wasser ab und liefern die entsprechenden Furodiazole.

---

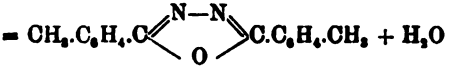
[1]) Vergl. Henry P. Stevens: Über Tolyl- und Benzylderivate des Furodiazols und Thiodiazols. Inaug.-Diss. Heidelberg 1899. (Druck von J. Hörning).

[2]) Phenylessigsäurehydrazid und symmetrisches sekundäres Phenylessigsäurehydrazin sind schon von Curtius u. Boetzelen, dies. Journ. [2] **64**, 316 u. 318 (1901) bezw. Pinner, Ber. **30**, 1889 (1897); Ann. Chem. 298, 24 (1897) dargestellt worden.

Digitized by Google

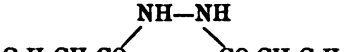


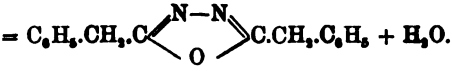
symm. sek. Toluylsäurehydrazid



Ditolylfurodiazol.

Dibenzylfurodiazol entsteht aus symm. sek. Phenylessigsäurehydrazid durch Erhitzen desselben nur in schlechter, dagegen in befriedigender Ausbeute, wenn unter Zusatz eines wasserentziehenden Mittels wie Chlorzink erhitzt wird.





Die erwähnten Furodiazole sind äußerst beständige Verbindungen und lassen sich mit Alkali oder verdünnten Säuren nicht nur kochen, sondern oft sogar in geschlossenem Rohr auf eine Temperatur von über 100° erhitzen, ohne dass eine wesentliche Zersetzung eintritt. Sie sind leicht löslich in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser, aus ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sind sie mit Wasser unverändert ausfällbar. In alkoholischer Lösung mit salpetersaurem Silber zusammengebracht, geben sie Doppelverbindungen, die flockig und mikrokristallinisch sind; bei Orthoditolyl- und Dibenzylfurodiazol hingegen scheiden sich nur allmählich Kristalle von zierlicher, federähnlicher Form aus.

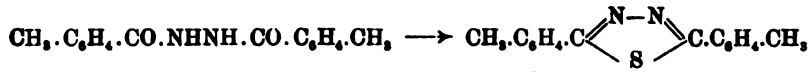
Di-p-tolylfurodiazol und die entsprechende Silbernitratverbindung sind schon von Pinner[1]) dargestellt worden, der aber bedeutend höhere Schmelzpunkte angibt.

Di-p-tolylthiodiazol und Dibenzylthiodiazol wurden durch Erhitzen der entsprechenden symm. sek. Säurehydrazide mit Schwefelphosphor im Vakuum gewonnen.

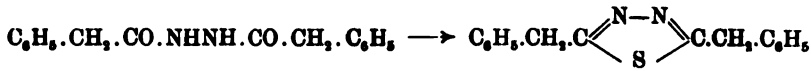
---

[1]) Ann. Chem. 298, 16 (1897).

Digitized by Google



symm. sek. Diparatoluylsäurehydrazid — Diparatolylthiodiazol



symm. sek. Phenylessigsäurehydrazid — Dibenzylthiodiazol.

Toluylsäurehydrazide, $CH_3.C_6H_4.CO.NH.NH_2$.

Orthotoluylsäurehyrazid.

27 g Orthotoluylsäureester (ein Molekül) vom Siedep. 103° wurden mit 12 g Hydrazinhydrat (etwas mehr wie ein Molekül) in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben 4 Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt; am zweckmäßigsten benutzt man einen Kolben mit eingeschliffenem Steigrohr, da Hydrazinhydrat Kork und Gummi angreift, und gießt, da nach Abkühlung der Kolbeninhalt zu einem sehr festen Kristallkuchen erstarrt, die noch warme, flüssige Masse in einen Mörser, worauf dieselbe nach dem Erkalten zerdrückt, auf dem Saugfilter scharf abgesaugt und mit etwas Alkohol und Äther ausgewaschen wird; es wurden so 20 g rohes Hydrazid erhalten, welches durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wurde

Durch Eindampfen der Mutterlauge und Kochen des Rückstandes mit einer neuen Menge Hydrazinhydrat konnten weitere Mengen Hydrazid gewonnen werden.

0,1950 g gaben 0,1171 g H_2O und 0,4570 g CO_2.
0,1317 g gaben 21,6 ccm N bei 16,5° und 764 mm.

	Berechnet für $C_8H_{10}ON_2$:	Gefunden:
C	64,00	63,91 %
H	6,66	6,67 „
N	18,66	18,77 „.

Orthotoluylsäurehydrazid kristallisiert aus wäßrigem Alkohol in kurzen, aus Äther in langen haarförmigen Nadeln; Schmelzp. 124°. Es ist äußerst leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Wasser und kaum löslich in Ligroïn. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst beim Erhitzen.

Digitized by Google

Metatoluylsäurehydrazid.

Metatoluylsäurehydrazid wird in entsprechender Weise[1]) wie Orthotoluylsäurehydrazid gewonnen, läßt sich infolge seines größeren Kristallisationsvermögens leichter von überschüssigem Ester trennen und, da schwerer löslich in kaltem Alkohol, besser auswaschen. Durch mehrmalige Behandlung der beim Eindampfen der Mutterlaugen gewonnen Rückstände mit Hydrazinhydrat gewinnt man Metatoluylsäurehydrazid in fast theoretischer Ausbeute. Dasselbe läßt sich gut durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol reinigen.

0,1603 g gaben 0,3750 g CO_2 und 0,0958 g H_2O.
0,1178 g gaben 19 ccm N bei 20° und 760 mm.

	Berechnet für $C_8H_{10}ON_2$:	Gefunden:
C	64,00	63,80 %
H	6,66	6,64 „
N	18,66	18,45 „.

Metatoluylsäurehydrazid kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, glänzenden Blättchen, die bei 97° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Ligroïn. Es reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

Paratoluylsäurehydrazid.

Paratoluylsäurehydrazid erhält man durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Paratoluylsäureester[2]) in der für Orthotoluylsäurehydrazid angegebenen Weise, bei sorgfältigem Arbeiten in fast theoretischer Ausbeute. Dasselbe wurde durch einmaliges Umkristallisieren rein erhalten.

0,1835 g gaben 0,4298 g CO_2 und 0,1099 g H_2O.
0,1033 g gaben 16,9 ccm N bei 17,5° und 742 mm.

	Berechnet für $C_8H_{10}ON_2$:	Gefunden:
C	64,00	63,95 %
H	6,66	6,66 „
N	18,66	18,48 „.

[1]) Metatoluylsäureäthylester siedet bei 13 mm Druck bei 112°.
[2]) Siedep. 110° bei 12 mm.

Digitized by Google

Paratoluylsäurehydrazid kristallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 117° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Ligroïn. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen.

Aldehydkondensationsprodukte der Toluylsäurehydrazide.

Benzalorthotoluylsäurehydrazid, $CH_3.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

Schüttelt man in Wasser gelöstes Orthotoluylsäurehydrazid mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd kräftig durch, so fällt nach einigen Sekunden das Kondensationsprodukt in weißen Flocken aus, welche abfiltriert und mit Wasser gewaschen, sich aus heißem Alkohol in schönen, weißen Nadeln ausscheiden.

0,1401 g gaben 14,5 ccm N bei 16° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	11,76	11,94 %.

Benzalorthotoluylsäurehydrazid schmilzt bei 164°, ist leicht löslich in siedendem Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Äther.

Orthooxybenzalorthotoluylsäurehydrazid, $CH_3.C_6H_4.CO.NH.N:C_6H_4.OH$.

Die wäßrige Lösung des Hydrazids wird mit Salicylaldehyd geschüttelt und der ausgeschiedene, etwas gelblich gefärbte Körper aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

0,2153 g gaben 20,8 ccm N bei 14° und 738 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N	10,98	11,03 %.

Orthooxybenzalorthotoluylsäurehydrazid kristallisiert in gelblichen Nadeln, die bei 166° schmelzen. Es ist löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Äther.

Es ist zu bemerken, daß die Kondensationsprodukte des Orthotoluylsäurehydrazids, wie auch das Hydrazid selbst im

Digitized by Google

allgemeinen leichter löslich sind, wie die entsprechenden Para- und Metaverbindungen.

Benzalmetatoluylsäurehydrazid, $CH_3.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

Eine wäßrige Lösung von Metatoluylsäurehydrazid wird unter allmählicher Zugabe der berechneten Menge Benzaldehyd gut geschüttelt, wobei sich das Kondensationsprodukt abscheidet; man filtriert dasselbe ab und kristallisiert es aus verdünntem Alkohol um.

0,1656 g gaben 15,4 ccm N bei 15° und 762 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	11,76	12,09 %.

Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nädelchen, die bei 139° schmelzen, löst sich leicht in Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer in Äther.

Benzalparatoluylsäurehydrazid, $CH_3.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_5$,

wird den obigen Angaben entsprechend aus Paratoluylsäurehydrazid und Benzaldehyd gewonnen und kristallisiert aus Alkohol in kleinen, weißen Nädelchen, die bei 235° schmelzen.

0 1614 g gaben 16,5 ccm N bei 17° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	11,76	11,76 %.

Der Körper löst sich leicht in Eisessig, schwerer in Chloroform und Aceton, nicht in Äther.

Orthooxybenzalparatoluylsäurehydrazid, $CH_3.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$.

Aus Toluylsäurehydrazid und Salicylaldehyd; ist schwach gelblich gefärbt und kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, die bei 197° schmelzen.

0,1922 g gaben 18,3 ccm N bei 20° und 762 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N	10,98	10,92 %.

Ist schwer löslich in Äther und Chloroform, leichter in Aceton und Eisessig.

Digitized by Google

Symm. sek. Toluylsäurehydrazine, $CH_3.C_6H_4.CO.NH.NH.CO.C_6H_4.CH_3$.

Symm. Di-Orthotoluylsäurehydrazin.

Löst man primäres Orthotoluylsäurehydrazid in wenig Alkohol und setzt unter Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich alkoholische Jodlösung zu, so entfärben sich die ersten Anteile schnell unter Gasentwicklung, ohne daß es aber gelingt, nach Zusatz der berechneten Menge Jodlösung dieselbe, auch bei längerem Kochen, vollständig zu entfärben. Beim Erkalten scheidet sich ein kristallinischer Körper aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, feine Nadeln bildet, die bei 216° schmelzen.

Aus 6,5 g Hydrazid wurden nur 0,5 g symmetrisches sekundäres Hydrazin gewonnen. Der größte Teil des primären Hydrazids bleibt undverändert in Lösung und kann durch Schütteln mit Bezaldehyd als Benzalverbindung wieder gewonnen werden; so wurden aus der Mutterlauge 5 g der Benzalverbindung gewonnen. Bessere Ausbeute wurde erzielt, indem gleiche Mengen, je 20 g, Orthotoluylsäurehydrazid und Orthotoluylsäureäthylester im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 150° erhitzt wurden. Beim Öffnen des Rohrs war kein Druck zu bemerken, der Inhalt bestand aus einer kristallinischen Masse, welche mit wenig Alkohol ausgewaschen und abgesaugt wurde. Die Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand nochmals im geschlossenen Rohr auf 150° längere Zeit erhitzt, dann wie vorstehend weiter behandelt. Im ganzen wurden 8,5 g eines kristallinischen Körpers gewonnen, welcher aber nicht reines symmetrisches sekundäres Hydrazin, sondern ein Gemisch desselben mit Di-Orthotoluylfurodiazol darstellt. Ersteres geht beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in Lösung, kann aus dem Filtrat durch Zusatz von Säuren unverändert wieder ausgefällt werden und kristallisiert aus Alkohol in kleinen, weißen Nadeln, die bei 217° schmelzen.

0,1687 g Substanz gaben 0,4431 g CO_2 und 0,0922 g H_2O.
0,1461 g Substanz gaben 18,5 ccm N bei 19° und 755 mm.

	Berechnet für $C_8H_{10}ON_2$:	Gefunden:
C	71,64	71,63 %
H	5,97	6,07 „
N	10,40	10,47 „.

Digitized by Google

Symmetrisches Di-Orthotoluylsäurehydrazin ist unlöslich in Ligroïn, sehr schwer löslich in heißem Wasser und Äther, löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform. Di-Orthotolylfurodiazol (siehe weiter unten), welches nach dem Umkristallisieren des beim Behandeln mit Natronlauge ungelöst bleibenden Rückstandes aus Alkohol rein erhalten wurde, ist offenbar durch Wasserabspaltung aus zunächst gebildetem symmetrischem sekundärem Di-Orthotolylsäurehydrazin entstanden.

Symm. Di-Metatoluylsäurehydrazin.

3 g primäres Metatoluylsäurehydrazid wurden in Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 1 g Jod in Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Bei längerem Kochen trat Entfärbung ein; aus dem nach dem Eindampfen zurückbleibenden Kristallbrei wurden nur 0,3 g symmetrisches sekundäres Hydrazin gewonnen, welches beim Auswaschen mit Wasser und wenig Alkohol zurückblieb.

In besserer Ausbeute wird dasselbe erhalten, wenn man primäres Hydrazid und Ester im Rohr auf 150° erhitzt und, wie bei der Darstellung des symmetrischen sekundären Di-Orthotoluylsäurehydrazins beschrieben, weiter behandelt. Das entsprechende Furodiazolderivat entstand nicht. Aus 4,6 g primärem Hydrazid und 5 g Ester erhält man 2 g symmetrisches sekundäres Di-Metatoluylsäurehydrazin. Dasselbe bildet, aus Alkohol umkristallisiert, weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 214°—216° schmelzen.

0,2019 g Substanz gaben 0,5298 g CO_2 und 0,1080 g H_2O.
0,1937 g Substanz gaben 17,75 ccm N bei 14° und 742 mm.

	Berechnet für $C_8H_{10}ON_2$:	Gefunden:
C	71,64	71,56 %
H	5,97	5,94 „
N	10,40	10,51 „.

Symmetrisches Di-Metatoluylsäurehydrazin ist unlöslich in Ligroïn, Wasser und Äther, ziemlich löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform.

Symm. Di-Paratoluylsäurehydrazin.

Symmetrisches Di-Paratoluylsäurehydrazin wird in befriedigender Ausbeute durch Einwirdung von Jod auf das

Digitized by Google

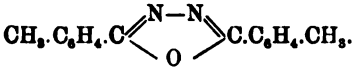
primäre Hydrazid erhalten. 10 g primäres Paratoluylsäurehydrazid wurden, in Alkohol gelöst, auf dem Wasserbad unter allmählicher Zugabe von 3,3 g Jod erhitzt; die zunächst schnell verlaufende Einwirkung wurde durch längeres Erhitzen zu Ende geführt. Beim Erkalten schieden sich Kristalle aus, die abgesaugt, mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen und getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 4 g symmetrisches sekundäres Hydrazin, welches beim Umkristallisieren aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln, die bei 250° schmolzen, erhalten wurde.

0,1786 g Substanz gaben 0,4689 g CO_2 und 0,0972 g H_2O.
0,1488 g Substanz gaben 13,2 ccm N bei 14° und 760 mm.

	Berechnet für $C_8H_{10}ON_2$:	Gefunden:
C	71,64	71,62 %
H	5,97	6,04 „
N	10,40	10,44 „.

Symmetrisches Di-Paratoluylsäurehydrazin ist im allgemeinen schwerer löslich, wie die entsprechenden Ortho- und Metaverbindungen, ist unlöslich in Wasser, Äther und Ligroïn, löslich in Aceton, Alkohol und Chloroform.

Di-Orthotolylfurodiazol,



Di-Orthotolylfurodiazol entsteht, wie beim symmetrischen sekundären o-Toluylsäurehydrazin schon erwähnt ist, mit diesem zusammen, besonders bei längerem Erhitzen von Orthotoluylsäurehydrazid mit Orthotoluylsäureester im geschlossenen Rohr. Es läßt sich vom symmetrischen sekundären Hydrazin leicht trennen durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge und entsteht offenbar durch Wasserabspaltung aus zunächst gebildetem symmetrischem sekundärem Hydrazid, wie es denn auch durch Erhitzen desselben dargestellt werden kann.

4 g symmetrisches sekundäres Orthotoluylsäurehydrazin werden in einem Schwanzkolben im Luftbad auf ungefähr 300° erhitzt, wobei unter Siedeerscheinung einige Tropfen Wasser überdestillieren. Nachdem das Erhitzen eine $^1/_2$ Stunde fortgesetzt war, wurde die Masse im Vakuum überdestilliert. Das Destillat, 2,4 g, stellt eine weiße, kristallinische Substanz

Digitized by Google

dar, die aus wäßrigem Alkohol in prächtigen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 121° kristallisiert.

0,1669 g Substanz gaben 0,4688 g CO_2 und 0,0880 g H_2O.
0,1604 g Substanz gaben 15,4 ccm N bei 15° und 762 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C	76,80	76,60 %
H	5,60	5,52 „
N	11,20	11,27 „.

Di-Orthotolylfurodiazol ist ein äußerst beständiger Körper; er läßt sich mit Alkalien oder verdünnten Säuren längere Zeit kochen, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden. Ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Ligroïn, in heißem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich selbst in heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther. Mit starker Schwefelsäure behandelt, geht es in Lösung und wird durch Zusatz von Wasser wieder unverändert ausgefällt.

Di-Orthotolylfurodiazol-Silbernitrat, $C_{16}H_{14}N_2.2AgNO_3$.

Setzt man zu einer Lösung von Furodiazol in Alkohol eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber, so scheiden sich nach längerem Stehen auf dem Boden des Gefäßes weiße, seidenglänzende, reifähnliche Kristallmassen aus, die aus feinen Nädelchen bestehen. Da die Silberverbindung in Alkohol ziemlich leicht löslich ist, tut man gut, mit möglichst konzentrierten Lösungen zu arbeiten, um gute Ausbeuten zu erzielen. Die Kristalle werden abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und stellen dann nach dem Trocknen ein silberglänzendes, etwas lichtempfindliches Pulver dar. Der Körper läßt sich aus Alkohol umkristallisieren und schmilzt unscharf bei 156°. Die Analyse ergab für eine Verbindung des Furodiazols mit 2 Mol. salpetersaurem Silber stimmende Werte.

0,0925 g Substanz gaben 0,0334 g Silber.
0,1899 g Substanz gaben 16 ccm N bei 21° und 766 mm.

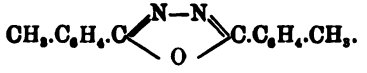
	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O.2AgNO_3$:	Gefunden:
Ag	36,6	36,1 %
N	9,49	9,67 „.

Aus 0,5 g Furodiazol gewinnt man 1,0 g der Silberverbindung, vorausgesetzt, daß man konzentrierte Lösungen

Digitized by Google

anwendet und längere Zeit stehen läßt. Sie zersetzt sich, über den Schmelzpunkt erhitzt, gewöhnlich in etwas explosiver Weise, wodurch die Silberbestimmung erschwert wird.

Di-Metatolylfurodiazol,



Man erhitzt einige Gramme symmetrisches sekundäres Metatoluylsäurehydrazin in einem Schwanzkolben 3 Stunden lang im Luftbad auf eine 300° nicht übersteigende Temperatur. Der Körper schmilzt und zeigt für kurze Zeit Siedeerscheinung, während welcher einige Tropfen Wasser und eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit überdestillieren. Der Rückstand wird im Vakuum überdestilliert, wobei nur wenig Kohle zurückbleibt, während das Destillat, eine farblose, ölige Flüssigkeit nach längerem Stehen kristallinisch erstarrt. Es gelang nicht, den so erhaltenen Körper durch Umkristallisieren weiter zu reinigen, da derselbe in allen organischen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich ist. Der nur durch Destillation gereinigte Körper schmilzt bei 72°.

0,2003 g Substanz gaben 0,5628 g CO_2 und 0,1029 g H_2O.
0,1419 g Substanz gaben 13,1 ccm N bei 13,5° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C	76,80	76,63 %
H	5,60	5,70 „
N	11,20	10,86 „.

Di-Metatolylfurodiazol löst sich äußerst leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, ist unlöslich in Wasser. Aus einer alkoholischen Lösung fällt der Körper auf Zusatz von Wasser als eine an den Wänden haftende Schmiere aus.

Di-Metatolylfurodiazolsilbernitrat, $C_{16}H_{14}N_2O.AgNO_3$.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung des Furodiazols eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber, so fällt sogleich ein weißer Niederschlag aus, der beim Kochen der alkoholischen Flüssigkeit größtenteils wieder in Lösung geht und aus dem Filtrat sich als sandiges Pulver abscheidet.

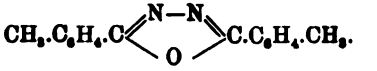
Digitized by Google

0,1518 g Substanz gaben 0,2526 g CO_2 und 0,0454 g H_2O.
0,1932 g Substanz gaben 17,3 ccm N bei 19,5° und 759 mm.
0,1848 g Substanz gaben 0,0852 g Silber.

	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O.AgNO_3$:	Gefunden:
C	45,71	45,38 %
H	3,33	3,32 „
N	10,00	10,26 „
Ag	25,7	26,1 „.

Die so gewonnene Silberverbindung bildet ein weißes, kristallinisches Pulver, das bei 206° zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmilzt und sehr wenig lichtempfindlich ist.

Di-Paratolylfurodiazol,



4,6 g symm. sek. Paratoluylsäurehydrazin wurden in einem kleinen Destillierkolben im Sandbad auf 280°, zuletzt auf 300° erhitzt, wobei sich in der Vorlage neben einer unbeträchtlichen Menge eines Öls deutlich Wasser verdichtete.

Der beim Erkalten erstarrende Rückstand bestand aus Furodiazol, dem etwas unverändertes symmetrisches sekundäres Hydrazin beigemengt war. Das letztere ließ sich von Furodiazol trennen, indem man die gepulverte Masse mit Natronlauge behandelte, abfiltrierte und das symmetrische sekundäre Hydrazin aus der Lösung mit Säure ausfällte. Auf diese Weise wurde 0,8 g symmetrisches sekundäres Hydrazin wiedergewonnen.

Der in Natronlauge unlösliche Rückstand wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus siedendem Alkohol in beinahe farblosen, schönen, großen Nadeln, die bei 175° schmolzen, erhalten.

0,1435 g Substanz gaben 0,4042 g CO_2 und 0,0717 g H_2O.
0,1319 g Substanz gaben 0,3719 g CO_2 und 0,0673 g H_2O.
0,1274 g Substanz gaben 12,4 ccm N bei 15,5° und 762 mm.
0,1373 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 22° und 748 mm.
0,1177 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 19° und 762 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$:	Gefunden:		
C	76,80	76,82	76,90	—
H	5,60	5,55	5,67	—
N	11,20	11,40	11,53	11,16 %.

Digitized by Google

Di-Paratolylfurodiazol ist nur spurenweise in heißem Wasser löslich, ziemlich leicht löslich in Ligroïn, leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig. Durch Schütteln mit starker Schwefelsäure geht es gleichfalls leicht in Lösung und läßt sich aus derselben durch Zusatz von Wasser unverändert ausfällen. Wie die entsprechenden Ortho- und Meta-Verbindungen ist es äußerst beständig. Durch 6 Stunden andauerndes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es kaum verändert; die abfiltrierte Lösung zeigt mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht nur Spuren einer Reduktion; der Rückstand zeigt nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wieder den richtigen Schmelzp. 175°. Auch durch Kochen mit Normal-Natronlauge erleidet der Körper keine Veränderung.

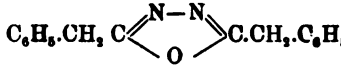
Di-Paratolylfurodiazol-Silbernitrat, $C_{16}H_{14}N_2O.AgNO_3$.

Eine alkoholische Lösung des Furodiazols mit alkoholischer Lösung von salpetersaurem Silber behandelt, gibt, sogleich eine Fällung, die man aus Alkohol umkristallisieren kann und so als kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 235° gewinnt.

0,2024 g Substanz gaben 0,0580 g Silber.

	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O.AgNO_3$:	Gefunden:
Ag	25,7	25,9 %.

Dibenzylfurodiazol,



Hydrazid und symmetrisches sekundäres Hydrazid der Phenylessigsäure sind schon von Boetzelen[1]) dargestellt worden. Symmetrisches sekundäres Phenylessigsäurehydrazid läßt sich mit vorzüglicher Ausbeute mittels Jod aus dem Hydrazid darstellen. Erhitzt man symmetrisches sekundäres Hydrazin 1 Stunde lang in einem Kolben auf 300°, so destilliert ein Öl über, welches bei 230°—240° siedet, jedoch nicht das erwartete Furodiazolderivat darstellt, sondern als Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ erkannt wurde. Bei Gegenwart von

[1]) Dissert. Heidelberg 1898. Dies. Journ. [2] 64, 316, 318 (1901).

Digitized by Google

alkoholischem Kali mit Benzaldehyd vereinigt, gibt dieses Öl einen kristallinischen Körper, α-Phenylzimmsäurenitril[1]) $C_6H_5.CH{=}C(C_6H_5)CN$ vom Schmelzp. 85°.

$$C_6H_5CH_2CN + C_6H_5CHO = C_6H_5CH{=}C(C_6H_5)CN + H_2O$$

Benzylcyanid — α-Phenylzimtsäurenitril.

0,1092 g Substanz gaben 6,5 ccm N bei 18° und 761 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}N$:	Gefunden:
N	6,38	6,88 %.

Erhitzt man aber das symmetrische sekundäre Hydrazid sehr sorgfältig einige Stunden auf 260°—280°, löst den dickflüssigen Rückstand in Alkohol auf und läßt die Lösung sehr langsam verdunsten, so lassen sich einige Kristalle gewinnen, die auf einem Tonteller abgepreßt und aus Alkohol umkristallisiert, bei 95° schmelzen.

Besser erhält man Dibenzylfurodiazol durch Erhitzen des symmetrischen sekundären Hydrazids der Phenylessigsäure mit Chlorzink. 6 g fein gepulvertes Di-Phenylessigsäurehydrazid werden mit der doppelten Menge gepulverten Chlorzinks in einem Kolben gut gemischt und im Vakuum vorsichtig erhitzt, wobei die Masse zunächst schmilzt und dann bald ruhig siedet. Nach kurzer Zeit unterbricht man das Erhitzen, läßt die Masse erkalten und nimmt sie mit heißem Wasser auf. Das Chlorzink geht in Lösung und es bleibt eine schwarze, flüssige Masse zurück, die schon auf dem Filter erstarrt und aus Furodiazol und einer Verbindung desselben mit Chlorzink besteht. Um diese letztere zu zersetzen und Furodiazol in reinem Zustand zu gewinnen, pulverisiert man die vom Filter gelöste Masse und erwärmt sie gelinde längere Zeit mit Natronlauge, wobei das noch gebundene Chlorzink in Lösung geht und durch Filtration von dem ungelöst bleibenden Furodiazol getrennt werden kann. So gewinnt man 2,3 g rohes Dibenzylfurodiazol, das aus wäßrigem Alkohol nach dem Kochen mit Tierkohle in langen, gelben Nadeln kristallisiert, die bei 98° schmelzen.

0,1627 g Substanz gaben 0,4575 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.
0,1120 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 20° und 761 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C	76,80	76,70 %
H	5,60	5,53 „
N	11,20	11,45 „.

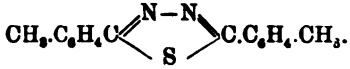
[1]) Ann. Chem. 250, 156 (1889).

Digitized by Google

Dibenzylfurodiazol ist in heißem Wasser sehr schwer löslich, löslich in Ligroïn, leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig. Es ist weniger beständig, wie die Ditolylfurodiazole, löst sich leicht in starker Schwefelsäure mit rötlicher Färbung, scheint aber auf Zusatz von Wasser nicht unverändert ausgefällt zu werden.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Di-Benzylfurodiazol und salpetersaurem Silber fällt anfangs nichts aus (wenn sogleich eine Fällung eintritt, besteht diese aus Chlorsilber infolge etwas beigemengter Chlorzinkverbindung des Furodiazols); nach längerem Stehen findet man auf dem Boden des Gefäßes einige glänzende Kristalle einer Silberverbindung, die bei 120° unscharf schmilzt, der geringen Ausbeute wegen aber nicht analysiert werden konnte.

Di-Paratolylthiodiazol,



3 g symmetrisches sekundäres Paratoluylsäurehydrazid und 6 g Schwefelphosphor werden fein gepulvert und in einer Reibschale innig gemischt. Das Gemenge wird dann im Vakuum allmählich auf 300° erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr abgespalten wird. Der Rückstand wird mit Natronlauge ausgekocht, bei welcher Operation man Sorge tragen muß, daß der entweichende Schwefelwasserstoff durch überschüssige Natronlauge gebunden wird, da sonst leicht Überschäumen eintritt. Es bleibt ein schwarzer, unter heißem Wasser flüssiger Rückstand, der abfiltriert, in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht, eine gelbe Lösung gibt, welche beim Einengen gelblich gefärbte Kristalle ausscheidet, von welchen 1,2 g gewonnen wurden. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet der Körper entweder gelbe, goldglänzende Tafeln oder kurze Nadeln, die bei 156°—158° schmelzen.

Die Verbrennungen ergaben für Kohlenstoff stets zu niedrige Zahlen.

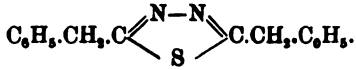
0,1720 g Substanz gaben 0,4386 g CO_2 und 0,0832 g H_2O.
0,1500 g Substanz gaben 0,3920 g CO_2 und 0,0692 g H_2O.
0,2324 g Substanz gaben 0,5845 g CO_2 und 0,1040 g H_2O.
0,1389 g Substanz gaben 13,1 ccm N bei 20° und 756 mm.
0,21 0 g Substanz gaben 0,1906 g $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2S$:	Gefunden:		
C	72,18	69,50	71,27	68,59 %
H	5,26	5,11	5,26	4,97 „
N	10,52	—	—	10,73 „
S	11,94	—	—	12,28 „.

Di-Paratolylthiodiazol ist nur spurenweise löslich in heißem Wasser, löslich in Äther und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform. Es löst sich auch in starker Schwefelsäure und kann durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden. Wie das entsprechende Furodiazolderivat ist es sehr beständig und läßt sich mit verdünnter Schwefelsäure oder Natronlauge kochen, ohne Zersetzung zu erleiden.

Di-Benzylthiodiazol,



7,4 g symmetrisches sekundäres Phenylessigsäurehydrazid wurden mit 15 g Schwefelphosphor innig gemischt und im Vakuum so lange erhitzt, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr wahrnehmbar war. Der Rückstand hinterließ, mit Natronlauge ausgekocht, 5,7 g rohes Thiodiazol, welches mit Tierkohle entfärbt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, gelblich gefärbte kurze Nadeln vom Schmelzp. 98° bildet.

0,1596 g Substanz gaben 0,4146 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.
0,2045 g Substanz gaben 0,5203 g CO_2 und 0,1014 g H_2O.
0,2088 g Substanz gaben 0,5430 g CO_2 und 0,0983 g H_2O.
0,1259 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 18° und 756 mm.
0,1293 g Substanz gaben 0,1106 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$:	Gefunden:		
C	72,18	70,84	69,38	70,92 %
H	5,26	4,80	5,51	5,23 „
N	10,52	—	—	10,40 „
S	11,94	—	—	11,74 „.

Dibenzylthiodiazol löst sich sehr wenig in heißem Wasser und in Ligroïn, ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und in konzentrierter Schwefelsäure; aus letzterer Lösung fällt es auf Zusatz von Wasser unverändert aus. Durch Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird Dibenzylthiodiazol nicht verändert, auch durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Bombenrohr auf 175° wird keine Spaltung erzielt.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

26. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen;

von

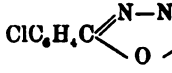
R. Stollé.

VII. Abhandlung: Über die Überführung des symm. sek. Hydrazids der m-Chlorbenzoësäure in bb_1-Diazolabkömmlinge;

von

Hans Foerster.[1])

Di-m-Chlorphenylfuro(bb_1)diazol,



Di-m-Chlorbenzoylhydrazid[2]) $C_6H_4Cl.CO.NH.NH.CO.C_6H_4Cl$ sublimiert bei mehr oder weniger vorsichtigem Erhitzen entweder unzersetzt oder zerfällt doch nur teilweise in Di-m-Chlorphenylfurodiazol und Wasser.

Es war deshalb nötig, das Dihydrazid mit wasserentziehenden Mitteln zu erhitzen.

Gleiche Teile Phosphorpentoxyd und Di-m-Chlorbenzoylhydrazin, je 5 g, wurden im Mörser innig vermengt und in einen Schwanzkolben im Vakuum bis auf ungefähr 300° erhitzt, wobei ein in der Vorlage zu einer gelblich weißen Masse erstarrendes Öl überging. Diese wurde mit Tierkohle und absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt. Das Filtrat schied beim Erkalten Dichlordiphenylfurodiazol in prachtvollen weißen Nadeln ab, die bei 144° schmolzen.

---

[1]) Vergl. H. Foerster: Über Stickstoffabkömmlinge der m-Chlorbenzoësäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. (Druck von J. Hörning).

[2]) Dies. Journ. [2] 64, 329 (1901)).

Digitized by Google

0,1788 g gaben, mit CrO_4Pb verbrannt, 0,3770 g CO_2 und 0,0454 g H_2O, entsprechend 0,1028 g C und 0,005044 g H.

0,2048 g gaben, mit CuO verbrannt, 17,4 ccm N bei 21° und 763 mm, entsprechend 0,01989 g N.

0,1644 g gaben nach Carius 0,1630 g AgCl, entsprech. 0,04032 g Cl.

	Berechnet für $C_{14}H_8ON_2Cl_2$:		Gefunden:
C_{14}	168,0	57,73	57,49 %
H_8	8,0	2,75	2,82 „
N_2	28,0	9,62	9,71 „
Cl_2	71,0	24,40	24,53 „
O	16,0	5,50	5,45 „
M	291,0	100,00	100,00 %.

Dichlordiphenylfurodiazol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Chloroform und in siedendem Alkohol.

Di-m-Chlorphenylfurodiazol-Silbernitrat, $C_{14}H_8ON_2Cl_2AgNO_3$.

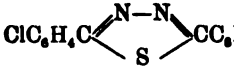
Setzt man zu einer alkoholischen Lösung des Furodiazols alkoholische Silbernitratlösung, so fällt bald darauf die charakteristische Doppelverbindung in weißen Nädelchen aus, die man aus Alkohol umkristallisieren kann.

0,2879 g Substanz gaben 0,0688 g Silber.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_4N_3Cl_2Ag$:		Gefunden:
Ag	108	23,43	23,9 %.

Dichlordiphenylfurodiazol-Silbernitrat bildet kleine, feine Nädelchen, die bei 210° schmelzen und ziemlich lichtempfindlich sind.

Di-m-Chlorphenylthio(bb$_1$)diazol,



ClC_6H_4C (N—N) CC_6H_4Cl, S

5,4 g symmetrisches sekundäres m-Chlorbenzoylhydrazid wurden fein gepulvert und mit 16,2 g fein zerriebenen Schwefelphosphor in einer Reibschale innig vermengt. Dieses Gemisch wurde sodann im Vakuum allmählich bis auf 250°—300° erhitzt, wobei unter andauernder Gasentwicklung die Masse erweichte. Nach halbstündigem Erhitzen hörte die Schwefelwasserstoffentwicklung auf und der erkaltete Rückstand wurde

Digitized by Google

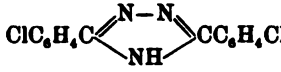
dann ausgewaschen, in Alkohol gelöst und einige Zeit mit Tierkohle gekocht.

Das Filtrat schied nach einiger Zeit weiße Kristalle aus. Destilliert man den Alkohol bis auf ein kleines Volumen ab, so gewinnt man sämtliches Thiodiazol. Im ganzen erhielt ich 2,5 g, gleich 46,6% der Theorie. Di-m-Chlorphenylthiodiazol bildet, aus absolutem Alkohol kristallisiert, weiße kurze Nadeln vom Schmelzp. 151°, ist unlöslich auch in heißem Wasser, ziemlich löslich in Äther und Alkohol, leicht löslich in Aceton und Chloroform und in konzentrierter Schwefelsäure, aus der es durch Wasserzusatz unverändert wieder gefällt wird. Ebensowenig erleidet es beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien Zersetzung.

0,1151 g gaben, mit CrO_4Pb verbrannt, 0,2299 g CO_2 und 0,02934 g H_2O, entsprechend 0,0627 g C und 0,00326 g H.

	Berechnet für $C_{14}H_8N_2Cl_2S$:		Gefunden:
C_{14}	168	54,72	54,47 %
H_8	8	2,61	2,83 „.

Di-m-Chlorphenylpyrro(bb_1)diazol,



1 g Dichlorbenzoylhydrazin wurde mit 3 g Chlorzink-Ammoniak innig verrieben, und das Gemenge 2—3 Stunden lang im Luftbad auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die glasige spröde Masse fein gepulvert und mit Natronlauge bis zur vollständigen Lösung gekocht. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde das gelöste Zink als Sulfid niedergeschlagen; das Filtrat wurde vorsichtig angesäuert, und das ausgefällte Pyrrodiazol aus Benzol umkristallisiert. Schmelzpunkt 220°. Ausbeute 0,5 g.

0,2304 g gaben, mit CuO verbrannt, 29,6 ccm N bei 18° und 762 mm, entsprechend 0,03428 g N.

	Berechnet für $C_{14}H_8N_2Cl_2$:		Gefunden:
N_2	42	14,48	14,88 %.

Digitized by Google

Arbeiten aus dem chemischen Institut der tierärztlichen Hochschule zu Dresden.

Mitgeteilt von H. Kunz-Krause.

1. Über das Vorkommen aliphatisch-alicyklischer Zwitterverbindungen im Pflanzenreich;

von

Hermann Kunz-Krause.

Bei der fabrikmäßigen Herstellung des Tannins aus Galläpfeln hinterbleibt als Destillationsrückstand des ätherischen Auszuges nach Entfernung der Gallussäure, Ellagsäure usw. eine durch Chlorophyll grün gefärbte, salbenartige Masse von eigentümlichem Geruch, welche sich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol leicht löst und auf dem Wasserbade zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit schmilzt. In verdünnten Laugen ist diese Substanz vollkommen löslich. Säuren bewirken von neuem die Ausscheidung einer flockigen, grünen Masse.

Dieses Nebenprodukt der Tanningewinnung bildete das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der weiterhin beschriebenen „Cyklogallipharsäure." Dasselbe wurde mir, ebenso wie eine größere Menge der bereits vorgereinigten Säure in entgegenkommender Weise von dem Hause E. Merck in Darmstadt zur Verfügung gestellt, welchem ich für die mir wiederholt gewordene bereitwillige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Diese Säure ist nun in doppelter Hinsicht geeignet, ein besonderes Interesse zu beanspruchen: einerseits als ein bisher noch nicht beobachteter Bestandteil der Galläpfel und andererseits darum, weil in ihr der erste Vertreter einer neuen Gruppe natürlich vorkommender Pflanzenstoffe, nämlich der cyklischen Fettsäuren vorliegen dürfte.

Wie die im nachstehenden mitgeteilten Untersuchungsergebnisse zeigen, vereinigt dieser Körper in sich den Charakter der aliphatischen Verbindungen, d. h. der Fettkörper mit

Digitized by Google

demjenigen der aromatischen, bezw. hydroaromatischen Verbindungen, d. h. der Benzolreihe, welcher Umstand auch in der gewählten Benennung der Säure als „cyklische Galläpfel-Fettsäure“ zum Ausdruck gebracht ist. Während nun einerseits der experimentelle Beweis für die Existenzfähigkeit derartiger synthetisch gewonnener cyklischer Fettsäuren in den bezüglichen Arbeiten von Knoevenagel[1]) bereits vorliegt, waren natürlich vorkommende Verbindungen mit derartigem Mischcharakter bisher weder im Pflanzen- noch im Tierreich bekannt. Der durch die Untersuchung der Cyklogallipharsäure erstmalig geführte Nachweis der Existenz derartiger Verbindungen — zunächst im Pflanzenreich — dürfte nun aber für die Pflanzen- wie Tierphysiologie von Interesse sein und späterhin von Bedeutung werden. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß derartige aliphatisch-(hydro-)aromatische Mischverbindungen eine allgemeinere Verbreitung im Pflanzen- und Tierreich besitzen und daß derartige aliphatisch-alicyklische Zwitterverbindungen die vom Pflanzen- und Tierkörper zunächst, sei es direkt, sei es — unter gleichzeitiger Abspaltung der stickstoffhaltigen Molekularkomplexe — als Produkte regressiver Metamorphose der Eiweißkörper, gebildeten Ausgangsmaterialien darstellen, aus denen durch späteren Zerfall einerseits die eigentlichen Fettkörper und andererseits die rein aromatischen Stoffwechselprodukte der vegetabilischen und tierischen Zelle entstehen.[2]) Ausdrücklich sei dabei hervorgehoben, daß der hier angenommene Abbau nicht zu verwechseln ist mit der hydrolytischen Spaltung der Glykoside und ähnlicher Verbindungen (Hippursäure u. a.), bei welcher die Spaltlinge im wesentlichen bereits in der Mutterverbindung vorgebildet enthalten sind.

[1]) Ann. Chem. 288 (1896), 334.

[2]) Eine ausführlichere Begründung dieser Auffassung behalte ich mir vor.

Digitized by Google

2. Über die Cyklogallipharsäure;

eine neue, in den Galläpfeln vorkommende, cyklische Fettsäure;[1])

von

Hermann Kunz-Krause und **Paul Schelle.**

Zur Reindarstellung der Cyklogallipharsäure wurde das in der vorhergehenden Mitteilung erwähnte Rohextrakt in Eisessig gelöst, wobei nur die Säure in Lösung geht. Aus der vom ungelöst bleibenden Chlorophyll abfiltrierten Lösung scheidet sich die Säure in Kristallen aus, welche jedoch noch Essigsäure enthalten. Diese letztere scheint darin die Rolle des Kristallwassers zu spielen, denn die Kristalle geben bei längerem Liegen an der Luft fast alle Essigsäure wieder ab.

Die meist noch schwach gefärbten Kristalle wurden zur Entfernung der letzten Spuren Farbstoff in Alkohol gelöst und längere Zeit bei ca. 30° mit Tierkohle digeriert.

Aus der alkoholischen Lösung kristallisiert die Substanz in Form kleiner, glänzender, zu Bündeln vereinigter Prismen aus. Am geeignetsten zur Gewinnung schöner Kristallisationen erwies sich jedoch Petroläther, aus welcher Lösung der Körper in atlasglänzenden, zu kleinen Schuppen vereinigten und fettig anzufühlenden Prismen erhalten wird.

Die Substanz ist völlig unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Eisessig.

Die alkoholische Lösung zeigt deutlich saure Reaktion. Auf Zusatz von Wasser fällt daraus die Cyklogallipharsäure in weißen Flocken wieder aus, welche auf Zusatz von wenig Alkali leicht von neuem in Lösung gebracht werden können. Ebenso wird der Körper von wäßriger Kali- bezw. Natron-

---

[1]) Auszug aus: Paul Schelle: Beiträge zur Kenntnis der chemischen Bestandteile der Eichengallen. Über die Cyklogallipharsäure, eine neue, in den Galläpfeln vorkommende cyklische Fettsäure. Dissertation, Basel 1903, auf welche für eingehendere Orientierung hiermit verwiesen sei. H. Kunz-Krause.

Digitized by Google

lauge, und von Ammoniak zu neutral reagierenden Flüssigkeiten gelöst. Die neutralen Alkalisalze wurden derart gewonnen, daß die betreffende wäßrige Alkalilösung mit einem Überschuß der Säure digeriert und von dem ungelöst gebliebenen Säureanteile nach dem Erkalten durch Filtration getrennt wurde. Alle diese Lösungen schäumen beim Schütteln stark und erstarren bei genügender Konzentration zu seifenleimähnlichen Gallerten. Säuren scheiden daraus die Verbindung mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder aus.

Die alkoholische Lösung hinterläßt auf Filtrierpapier nach Verdunsten des Lösungsmittels einen nicht verschwindenden Fleck. Die Verbindung teilt hiernach insoweit die Eigenschaften der eigentlichen, d. h. aliphatischen Fettsäuren.

In den wäßrigen, neutral reagierenden Lösungen der Alkalisalze der Cyklogallipharsäure bewirken die Salze der alkalischen Erd- wie der Schwermetalle charakteristische, meist farblose Fällungen.

Von besonderem Interesse ist jedoch das Verhalten der Cyklogallipharsäure zu Ferrichlorid.

Versetzt man die neutrale, wäßrige Lösung eines Alkalisalzes der Säure mit Ferrichlorid, so entsteht ein blaugefärbter Niederschlag, welcher von Alkohol zu einer schön blauviolett gefärbten Flüssigkeit gelöst wird.

Ebenso nimmt die alkoholische Lösung der freien Säure auf Zusatz einer Spur Ferichlorid sofort eine intensiv blauviolette Färbung an. Durch dieses Verhalten sind nun aber bekanntlich gewisse cyklische, d. h. aromatische Verbindungen, welche eine Hydroxylgruppe, und zwar meist in Ortho-Stellung[1]) enthalten, charakterisiert.

Hierdurch erschien aber die Gegenwart eines analog zusammengesetzten cyklischen Atomkomplexes neben einem durch das im vorhergehenden mitgeteilte sonstige Verhalten angedeuteten aliphatischen Kerne im Molekül der Cyklogallipharsäure mehr als wahrscheinlich.

Der weitere Vergleich der Cyklogallipharsäure mit den

---

[1]) Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, S. 66 u. flg.

Digitized by Google

von Knoevenagel[1]) synthetisch gewonnenen Verbindungen zeigt nun aber weiterhin, daß für dieselben nicht nur eine Konstitutionsanalogie in der oben angedeuteten Richtung angenommen werden darf, sondern daß dieselbe, wenigstens bei einigen der von Knoevenagel künstlich dargestellten Verbindungen, durch die gleichen bezw. ähnliche Farbenreaktionen mit Ferrichlorid, wie auch durch ein analoges Verhalten — so unter anderem beim Erhitzen — zum Ausdruck kommt.

Charakteristisch ist ferner auch das Verhalten der Cyklogallipharsäure zu konzentrierter Schwefelsäure. Dieselbe löst sich darin nach Art der cyklischen Verbindungen farblos und unter Bildung einer auch in Wasser löslichen Sulfosäure.

Die Cyklogallipharsäure schmilzt im Kapillarröhrchen glatt bei 89° zu einer farblosen Flüssigkeit und auch beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt tritt unterhalb 200° anscheinend keine Zersetzung ein. Der Erstarrungspunkt liegt — als Mittel aus mehreren Beobachtungen — bei 64°—65°.

Beim Erhitzen im trockenen Probierröhrchen entweichen anfangs aromatisch riechende, leicht entzündliche Dämpfe. Bei stärkerem Erhitzen, besonders unter Zusatz von Kaliumbisulfat, tritt ein intensiver Geruch nach Acroleïn auf.

Dieses Auftreten von Acroleïn führte zunächst zu der Vermutung, daß der aliphatische Komplex eine den aliphatischen Triglyceriden, d. h. wirklichen Fetten analoge Konstitution besitzen könnte: eine Annahme, die jedoch dadurch widerlegt wird, daß es weder in wäßriger, noch in alkoholischer Lösung durch bloße Verseifung möglich war, Glycerin aus dem Molekül der Säure abzuspalten, bezw. nachzuweisen.

Der aliphatische Komplex der Säure enthält sonach weder einen in wäßriger, noch einen in alkoholischer Lösung verseifbaren, nach Art der Glyceride konstituierten Rest.

Da hiernach das beobachtete Acroleïn nicht einem vorhandenen Glycerinrest entstammen kann, so dürfte die hier zunächst in Frage kommende pyrogene Entstehung dieses Spaltungsproduktes voraussichtlich auf die Anwesenheit einer C-CH=CH-Gruppe im Molekül der Säure zurückzuführen

[1]) Knoevenagel, Ann. Chem. 288 (1896), 334.

Digitized by Google

sein: eine Annahme, für welche unter anderem auch die Additionsfähigkeit der Cyklogallipharsäure für Bromwasserstoff und Jod, wie auch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel spricht.

Zur weiteren Charakterisierung der Cyklogallipharsäure mögen hier noch nachstehende Reaktionen eine Stelle finden:

1. Bromwasser wird durch die alkoholische Lösung der Säure entfärbt, und nach kurzer Zeit bildet sich ein kristallinischer, weißer Niederschlag.

2. Kaliumpermanganatlösung wird durch die schwach alkalische, wäßrige Lösung der Säure schon bei gelindem Erwärmen entfärbt.

3. Konzentrierte Salpetersäure färbt die Säure unter Stickoxydentwicklung gelb.

4. Mit konzentrierter Schwefelsäure (1,84) und verdünnter Jodlösung tritt keine Färbung ein. (Reaktion von Gilson.[1])

5. In Chloroform gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, tritt keine Färbung auf. (Cholesterinreaktion.)

6. Die Lösung in Essigsäureanhydrid nimmt auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erst nach längerer Zeit eine grüne Färbung an (Liebermanns Cholesterinreaktion).

Zur Elementaranalyse wurde die über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknete Säure verwendet. Die Substanz enthält kein Kristallwasser und ist stickstofffrei. Die Verbrennung erfolgte im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd.

I. 0,2758 g lieferten 0,7560 g CO_2 und 0,2623 g H_2O.
II. 0,2760 g lieferten 0,7579 g CO_2 und 0,2660 g H_2O.
III. 0,2495 g lieferten 0,6858 g CO_2 und 0,2440 g H_2O.

	Berechnet für: $C_{21}H_{36}O_3 = 336$:	Gefunden: I.	II.	III.	Mittel
C	75,00	74,90	74,89	74,94	74,91
H	10,71	10,58	10,69	10,82	10,69
O	14,29	14,52	14,42	14,24	14,39.

Obige Formel $C_{21}H_{36}O_3$ entspricht nach den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung mittels der Raoult-Beck-

[1]) Flückiger, Arch. Pharm. 228 (1890), 690.

Digitized by Google

mannschen Methode[1]) zugleich der wirklichen Molekulargröße der Verbindung.

Als Lösungsmittel war nur Phenol verwendbar, da sowohl aus Benzol, wie aus Eisessig die Substanz schon vor dem Erstarren des Lösungsmittels spontan auskristallisiert, so daß die mit diesen Lösungsmitteln beobachteten Werte untereinander bedeutende Abweichungen zeigten.

Die Bestimmung in Phenol lieferte folgende Werte:

Angewandte Menge Phenol	20,4590 g
Angewandte Menge Substanz	0,1950 g.
Prozentgehalt der Lösung	0,9531
Erstarrungspunkt des Phenols (Mittel aus 3 Ablesungen):	4,460
Erstarrungspunkt der Lösung (Mittel aus 4 Ablesungen):	4,680
Depression:	0,220.

Hieraus ergibt sich für das Molekulargewicht:

$$M = C.\frac{p}{t} = 76.\frac{0{,}9531}{0{,}220} = 329{,}2.$$

Berechnet:	Gefunden:
336	329,2.

Eine weitere Bestätigung der berechneten Formel ergab sich aus der Analyse des Silbersalzes. Dasselbe wird erhalten durch Umsetzen der neutralen Lösung des Kaliumsalzes mit der äquimolekularen Menge wäßriger Silbernitratlösung. Es stellt ein weißes, lichtempfindliches, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver dar.

I. 0,5250 g hinterließen 0,1268 g Ag.
II. 0,2576 g lieferten 0,0616 g Ag.

	Berechnet für $C_{21}H_{35}O_3Ag$:	Gefunden: I.	II.	Mittel
Ag	24,36	24,05	23,91	23,98.

III. 0,2175 g lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome

0,4529 g CO_2 = 56,78 % C
0,1555 g H_2O = 7,94 % H,

und als Rückstand im Schiffchen:

0,0525 g Ag = 24,14 % Ag.

---

[1]) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, III, 324.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{21}H_{35}O_5Ag$:	Gefunden:
C	56,89	56,78 %
H	7,90	7,94 „
Ag	24,36	24,14 „.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit des Mol.-Gew. lieferte die Bestimmung die Acidität der Cyklogallipharsäure durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Natronlauge nach der Restmethode.

0,6150 g der Säure, in 5 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 25 ccm $^1/_{10}$-norm. Natronlauge verseift. Zum Zurücktitrieren des Alkaliüberschusses wurden unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator 6,7 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure gebraucht. Demnach waren zur Sättigung obiger 0,6150 g Säure 0,04209 g metallisches Natrium erforderlich.

Da nun die Cyklogallipharsäure, wie sich aus der Analyse des Silbersalzes ergibt, zu den einbasischen Säuren gehört, so berechnet sich das Molekulargewicht gemäß der Gleichung:

$$0{,}04209 : 0{,}6150 = 23 : M \quad M = 336.$$

Berechnet:	Gefunden:
336	336.

Analog dem Silbersalz entsteht das Calciumsalz der Säure durch Fällung der neutralen Lösung des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge Calciumchlorid. Dasselbe bildet einen weißen, in Alkohol löslichen, amorphen Niederschlag, und nach dem Trocknen ein ebensolches Pulver. Dasselbe enthält kein Kristallwasser.

0,3201 g gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure

0,0605 g $CaSO_4$ = 5,55 % Ca.

	Berechnet für $(C_{21}H_{35}O_5)_2Ca$:	Gefunden:
Ca	5,63	5,55 %.

Mit dem Nachweis einer Carboxylgruppe ist derart für zwei der im Molekül der Cyklogallipharsäure vorhandenen Sauerstoffatome die Art der Bindung einwandfrei erwiesen.

Hinsichtlich des letzten Sauerstoffatoms lag es angesichts der oben erwähnten charakteristischen Ferrichloridreaktion nahe, in erster Linie an die Gegenwart einer Hydroxylgruppe zu denken, für welche denn auch durch Gewinnung eines Monoacetylderivates der experimentelle Beweis erbracht werden konnte.

Digitized by Google

Demgemäß ergab denn auch die der Vollständigkeit halber nach der Methode von Zeisel[1]) ausgeführte Prüfung auf eine etwa vorhandene Alkoxylgruppe ein negatives Resultat.

Eine Alkoxylgruppe ist sonach in der Säure nicht vorhanden.

Acylderivate der Cyklogallipharsäure.

Von solchen wurde die Darstellung des Acetyl- und Benzoylderivates versucht.

1. Acetylderivat. — Die zunächst versuchte Acetylierung der Cyklogallipharsäure nach dem von Liebermann[2]) angegebenen Verfahren lieferte selbst nach dreistündigem Kochen von 3 g Säure mit 10 g Essigsäureanhydrid und 5 g entwässertem Natriumacetat lediglich die schon eingangs erwähnte molekulare Verbindung von Cyklogalliphar-Essigsäure.

Anders gestalteten sich dagegen die Verhältnisse, als 3 g Säure mit 6 g Essigsäureanhydrid und 3 g entwässertem Natriumacetat während 3 Stunden im Druckrohr auf 150° erhitzt wurden.

Das Reaktionsprodukt scheidet sich beim Eingießen in Wasser in Form eines braungefärbten Öls ab. Zur völligen Entfernung des Essigsäureanhydrids wird dasselbe einige Stunden mit Wasser erwärmt und der wäßrigen Flüssigkeit nach dem Erkalten der Körper mit Äther entzogen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium hinterbleibt bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung eine braune, kristallinische Masse, aus deren mit Tierkohle entfärbter alkoholischer Lösung die reine Verbindung in weißen, langen Prismen mit dem Schmelzp. 71° kristallisiert.

Die alkoholische Lösung dieses Reaktionsproduktes gibt zum Unterschied von der Säure mit Ferrichlorid keine Farbenreaktion mehr.

In verdünnten Alkalien ist der Körper vollkommen löslich.

Die Verbrennung des bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Derivates mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ergab folgende Werte:

---

[1]) Zeisel, Monatshefte f. Chem. 6 (1885), 989.

[2]) Liebermann, Ber. 20 (1887), 1982.

Digitized by Google

I. 0,2031 g lieferten 0,5426 g CO_2 und 0,1855 g H_2O.
II. 0,1462 g lieferten 0,3904 g CO_2 und 0,1338 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{35}(C_2H_3O)O_3$:	Gefunden: I.	II.	Mittel
C	73,01	72,86	72,82	72,84 %
H	10,05	10,14	10,16	10,15 „ .

Diese Werte erhielten eine weitere Bestätigung durch die Analyse des Silbersalzes, welches auf Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung des Natriumsalzes als weißer, amorpher, lichtempfindlicher Niederschlag erhalten wird.

I. 0,3400 g hinterließen beim Glühen 0,0749 g Ag.
II. 0,1896 g hinterließen beim Glühen 0,0416 g Ag.

	Berechnet für $C_{21}H_{34}(C_2H_3O)O_3Ag$:	Gefunden: I.	II.	Mittel
Ag	22,29	22,02	21,94	21,98 %.

Hiernach lag in diesem Reaktionsprodukt tatsächlich das Monoacetylderivat der Cyklogallipharsäure vor. — Da dieser Befund zugleich den experimentellen Nachweis der Gegenwart einer Hydroxylgruppe im Molekül der Säure einschließt, so ergeben sich für die Säure $C_{21}H_{36}O_3$ nunmehr die partiell aufgelösten Formeln:

$$C_{20}H_{35}O.COOH \text{ bezw. } C_{20}H_{34}\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$$

und damit für die Monoacetylcyklogallipharsäure der Ausdruck:

$$C_{20}H_{34}\begin{matrix}O.COCH_3\\COOH\end{matrix}.$$

2. Benzoylderivat. — Der Versuch, zu einem dem Acetylderivat entsprechenden Benzoylderivat zu gelangen, führte weder nach der Methode von Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid und 10prozent. Natronlauge, noch nach dem von Einhorn empfohlenen Verfahren der Benzoylierung in Pyridin zum Ziele. Im ersteren Falle entsteht ein weicher, salbenartiger Körper, der auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen war; bei der Benzoylierung in Pyridin hingegen lediglich eine äquimolekulare Verbindung von Cyklogallipharsäure mit Pyridin:

$$C_{21}H_{36}O_3.C_5H_5N$$

mit dem Schmelzp. 80°.

Digitized by Google

Ester der Cyklogallipharsäure.

Der Versuch, nach der besonders bei cyklischen Säuren anwendbaren Methode durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch Äthyl zu ersetzen, war erfolglos.

Dagegen gelang die Gewinnung des Äthylesters durch Behandeln der absolut äthylalkoholischen Lösung der Säure mit Kaliumhydroxyd und Jodäthyl, indem 6,7 g Säure (1 Mol.) mit 2,24 g Kaliumhydroxyd (2 Mol.), 60 ccm absolutem Äthylalkohol und 6,3 g Jodäthyl (2 Mol.) in einem geräumigen Rundkolben während 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Da das Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumjodid mit Eisenchlorid noch eine violette Färbung gab, andererseits aber gerade nach dieser Methode die Möglichkeit des Ersatzes beider Hydroxylwasserstoffatome zu erwarten war, so wurde nochmals Kaliumhydroxyd und Jodäthyl in obigen Mengenverhältnissen zugegeben und abermals während 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Auch nach dieser weiteren Behandlung gab jedoch die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes mit Eisenchlorid nach wie vor Violettfärbung. Wird die nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Alkohols hinterbleibende Flüssigkeit in kaltes Wasser eingegossen, so scheidet sich ein farbloses, auf der Oberfläche schwimmendes Öl ab, welches in einer Kältemischung alsbald kristallinisch erstarrt. Aus Äther scheidet sich der Körper in Form prächtig glänzender, langer, weißer Nadeln ab. Schöner noch kristallisiert der gewonnene Ester aus Petroläther. Außerdem ist derselbe noch löslich in Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff.

Zur Prüfung auf vollständige Veresterung wurde ein Teil des Reaktionsproduktes einige Minuten lang mit wäßriger Kalilauge erwärmt. Es trat hierbei keine Lösung ein. Der Ester schmilzt glatt bei 37°. In der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid, wie mit der freien Säure, eine violette Färbung. — Hiernach ist anzunehmen, daß auch nach diesem Verfahren lediglich eine Veresterung des Hydroxyls der Carboxylgruppe erreicht wird, da in der Regel mit dem Übergange der Hydr-

Digitized by Google

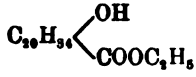
oxylgruppen in Alkoxyl bezw. Aroxyl auch die spezifischen Eisenchlorid-Reaktionen der aromatischen, hydroxylierten Verbindungen verschwinden.

Die Verbrennung des Esters mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ergab folgende Werte:

I. 0,2512 g lieferten 0,6993 g CO_2 und 0,2458 g H_2O.
II. 0,2570 g lieferten 0,7156 g CO_2 und 0,2550 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{35}(C_2H_5)O_6$:	Gefunden: I.	II.	Mittel
C	75,82	75,92	75,93	75,925 %
H	10,98	10,87	11,02	10,945 „
O	13,20	13,21	13,05	13,130 „.

Diese Prozentzahlen stimmen sonach überein mit denjenigen des Äthylesters der Cyklogallipharsäure:



Halogenderivate der Cyklogallipharsäure.

Gelegentlich der Vorversuche wurde bereits die Beobachtung gemacht, daß die Cyklogallipharsäure imstande ist, Jod zu addieren und Bromwasser zu entfärben.

Da dieselbe hiernach als eine ungesättigte Säure charakterisiert ist, so durfte aus dem Studium des quantitativen Verlaufes zunächst nach der zuerst von Hübl[1]) angewandten Methode der Jodaddition ein weiterer Aufschluß über die Zahl der eventuell vorhandenen doppelten Bindungen erwartet werden.

Eine Lösung von 0,2775 g Cyklogallipharsäure in 30 ccm Chloroform wurde mit 20 ccm Jodlösung versetzt; diese Mischung wurde in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase 2 Stunden lang unter öfterem Umschütteln beiseite gestellt und alsdann nach Zugabe von 1 g Jodkalium und Stärkelösung mit $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung auf Entfärbung titriert.

Titer der Jodlösung:

20 ccm = 37 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat.

---

[1]) Dinglers Polytechn. Journ. 253 (1884), 281.

Digitized by Google

Zum Zurücktitrieren verbraucht 20,1 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat. Sonach durch die Säure gebunden:

37—20,1 = 16,9 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung
= 0,21463 g = 77,34 % Jod.

Für die Cyklogallipharsäure ergibt sich sonach als Jodzahl der Wert 77,34.

Da nun das Molekulargewicht der Säure = 336 gefunden wurde, so folgt hieraus, daß dieselbe 2 Atome Jod zu addieren vermag.

Berechnet für $C_{21}H_{36}O_9$:	Gefunden:
75,59	77,34 %.

Hieraus folgt dann weiterhin, daß die Cyklogallipharsäure, und zwar in einem aliphatischen Molekularkomplexe, eine doppelte Bindung enthält.

Auch in dem vorliegenden Falle ist genaues Einhalten der angegebenen Versuchsdauer (2 Stunden), wie Abschluß des direkten Lichtes während der Einwirkung der Jodlösung von bedingendem Einfluß auf das Endergebnis.

Im Anschluß hieran wurde dann weiterhin auch das Verhalten der Säure zu Brom untersucht. Da, wie bereits erwähnt, eine alkoholische Lösung der Säure Bromwasser sofort entfärbt, so wurde eine solche so lange mit konzentriertem Bromwasser versetzt, bis bleibende Gelbfärbung eintrat. Während der Reaktion muß gut gekühlt und ab und zu Alkohol zugegeben werden, damit das Bromderivat in Lösung bleibt. Aus der alkoholischen Lösung fällt Wasser das Reaktionsprodukt in farblosen Nadeln aus. Das bis zum Verschwinden der durch die nebenbei entstehende Bromwasserstoffsäure bedingten sauren Reaktion ausgewaschene und getrocknete Reaktionsprodukt wird hierauf mit Alkohol aufgenommen. Aus letzterer Lösung scheidet sich dasselbe in kleinen, mattglänzenden Prismen aus, welche glatt bei 61° schmelzen.

In der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid die mehrerwähnte violette Färbung.

In dem Reaktionsprodukt ist sonach die Hydroxylgruppe, neben dieser aber auch die Carboxylgruppe unverändert erhalten. Der Körper ist in Alkohol, Äther, Chloroform usw. und außerdem in Alkalien löslich.

Die nach der Methode von Carius[1]) ausgeführten Brombestimmungen lieferten folgende Werte:

[1]) Carius, Ber. 3 (1870), 697 und Ann. Chem. 136 (1865), 129.

Digitized by Google

I. 0,2936 g der über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz lieferten 0,2908 g AgBr.
II. 0,3155 g lieferten 0,3120 g AgBr.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{21}H_{34}Br_2O_5$:	$C_{21}H_{34}Br_2O_5$.HBr:	I.	II.
Br	32,35	41,70	42,15	42,11 %.

Bei der Wiederholung des Versuchs und auch bei der Bromierung des Natriumsalzes wurden die gleichen Werte erhalten.

Die Reaktion verläuft sonach augenscheinlich derart, daß zunächst ein im cyklisch konstituierten Teile des Moleküls durch Substitution bromiertes Derivat entsteht und hierauf der dabei sekundär gebildete Bromwasserstoff durch Anlagerung in die Verbindung eintritt.

Zur Bromierung des Äthylesters wird eine Lösung von 3 g des Esters in 50 ccm Alkohol so lange — gegen Ende der Reaktion unter Erwärmung auf dem Wasserbade — mit alkoholischer Bromlösung versetzt, bis bleibende Gelbfärbung eintritt. Auf Zusatz des dreifachen Volumens Wasser scheidet sich nach dem Erkalten der bromierte Äthylester in Form farbloser, mikrokristallinischer Nadeln aus, welche nach dem Umkristallisieren aus Alkohol kleine, farblose Prismen mit dem Schmelzp. 46° bilden.

Die Ausbeute betrug 4,2 g.

Die in der vorerwähnten Weise ausgeführte Brombestimmung ergab folgende Werte:

I. 0,2730 g lieferten 0,1960 g AgBr.
II. 0,2955 g lieferten 0,2116 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{21}H_{33}Br_3(C_2H_5)O_5$:	I.	II.	Mittel
Br	30,65	30,56	30,48	30,52 %.

Nitroderivate der Cyklogallipharsäure.

Salpetersäure wirkt auf Cyklogallipharsäure sehr heftig und unter Bildung stickstoffhaltiger, intensiv gelb gefärbter Produkte ein.

200 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,410 werden auf dem Fletscherofen erwärmt und allmählich 10 g der Säure in kleinen Portionen zugegeben.

Digitized by Google

Nachdem die Entwicklung nitroser Dämpfe aufgehört hat, wird das Reaktionsprodukt in die vierfache Menge durch Eis gekühltes Wasser unter Umrühren eingetragen, wobei sich der gebildete Nitrokörper in gelben Flocken abscheidet. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist nur schwach gelblich gefärbt. Nach dem Aussüßen und Trocknen über Schwefelsäure stellt das Reaktionsprodukt eine hellgelbe, sich fettig anfühlende Masse vom Schmelzp. 54° dar.

Die Ausbeute betrug 12,5 g.

Das Produkt ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol. In verdünnter Kalilauge löst sich das rohe Nitroderivat leicht und mit roter Färbung auf. Ebenso in verdünntem Ammoniak. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich beim Stehen die Ammoniumverbinduug des Nitrokörpers in goldgelben, nadelförmigen Kristallen leicht ab.

In der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes erzeugen die Salze der alkalischen Erd- wie der Schwermetalle folgende, charakteristisch gefärbte Niederschläge:

gelblichweiß: Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Bleiacetat, Mercurichlorid;
grün: Kupfersulfat;
purpurrot: Ferrichlorid;
gelbbraun: Silbernitrat;
rotbraun: Baryumchlorid.

Das Rohprodukt ist noch kein einheitlicher Körper. Durch Umkristallisieren aus Alkohol gelingt es, daraus zwei nach Farbe, wie Kristallform voneinander unterscheidbare Produkte zu isolieren.

Das α-Nitroderivat, welches sich am Rande der Kristallisierschale ausgeschieden hatte, bildet prismatische, fast farblose, gut ausgebildete Nadeln mit dem Schmelzp. 63,5°.

Das β-Nitroderivat, welches den Boden der Kristallisierschale bedeckte, kristallisiert in gelblich-roten, zu blumenkohlartigen Massen vereinigten Blättchen mit dem Schmelzp. 59,5°.

Die Trennung der beiden Kristallisationen auf mechanischem Wege gelang leicht, da die letztere Kristallform in größerer Menge vorhanden war.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung ist es dann auch

Digitized by Google

gelungen, die Bedingungen festzustellen, welche zur ausschließlichen Entstehung des einen oder des anderen Derivates führen.

Das α-Derivat entsteht vorzugsweise beim Eintragen der Cyklogallipharsäure in konzentrierte, kochende Salpetersäure und Eindampfen des Reaktionsproduktes, während das β-Derivat bei Verwendung rauchender Salpetersäure und Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser erhalten wird. Beide Derivate vermögen noch Salze zu bilden.

Die Möglichkeit einer Trennung der beiden Körper ist fernerhin, außer durch fraktionierte Kristallisation, in der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze gegeben.

Versetzt man das aus dem ursprünglichen, beide Derivate enthaltenden Reaktionsprodukte dargestellte Gemisch der Kaliumsalze in wäßriger Lösung mit Baryumchlorid, so entsteht ein rotbrauner, auch in Alkohol unlöslicher Niederschlag, während die darüber befindliche Lösung hellgelb gefärbt erscheint.

Wird der vorher getrocknete Niederschlag mit schwach salpetersäurehaltigem Alkohol auf dem Wasserbade digeriert, so tritt Zersetzung unter Abscheidung von Baryumnitrat ein, und aus der alkoholischen Lösung kristallisiert alsdann das bei 59,5° schmelzende β-Nitroderivat aus.

Im Filtrat vom Baryumsalz des β-Nitroderivates ist das Baryumsalz des α-Derivates enthalten. Zu seiner Gewinnung wird dasselbe zur Trockne verdampft und in gleicher Weise mit Alkohol und geringen Mengen Salpetersäure zersetzt. Aus der schwach gelbgefärbten alkoholischen Lösung kristallisiert dann das α-Nitroderivat mit dem Schmelzp. 63,5° aus.

Bei der Elementaranalyse ist es in beiden Fällen zur Vermeidung von Explosionen notwendig, zunächst im Luftstrom zu verbrennen und diesen erst durch Sauerstoff zu ersetzen, nachdem die sich beim Erhitzen stark aufblähende Substanz vollkommen unter Kohleabscheidung zersetzt ist.

Für die im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd und vorgelegter blanker Kupferspirale ausgeführten Verbrennungen wurden beide Körper über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Digitized by Google

a) α-Derivat.

0,2065 g Substanz lieferten 0,4365 g CO_2 und 0,1485 g H_2O.

0,3855 g Substanz lieferten 27,85 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 745 mm B.

0,1655 g Substanz lieferten 14,00 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 746 mm B.

	Berechnet für $C_{15}H_{24}(NO_2)_2O$:	Gefunden: I.	II.
C	57,7	57,62	—
H	7,7	7,99	—
N	9,0	9,33	9,54 %
O	25,6	25,06	24,85 „.

b) β-Derivat.

0,2595 g Substanz lieferten 0,5425 g CO_2 und 0,1875 g H_2O.

0,2807 g Substanz lieferten 22,5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 753 mm B.

	Berechnet für $C_{15}H_{24}(NO_2)_2O$:	Gefunden:
C	57,7	56,99 %
H	7,7	8,10 „
N	9,0	9,29 „
O	25,6	25,62 „.

Die Übereinstimmung der für beide Derivate gefundenen Werte zeigt, daß in diesen beiden Körpern lediglich zwei ortsisomere Formen derselben Nitrierungsstufe vorliegen.

Beiden Derivaten würde sonach die Formel: $C_{15}H_{24}(NO_2)_2O$ zukommen.

Die Ermittelung der jeweiligen Stellung der beiden Nitrogruppen wie des näheren Charakters der beiden Nitrokörper muß einem weiteren Studium vorbehalten bleiben.

Obwohl nach obiger Formel die Gegenwart einer Carboxylgruppe ausgeschlossen erscheint, so vermögen dennoch beide Derivate nach Art der höher nitrierten Phenole mit Basen zu salzartigen Verbindungen zusammenzutreten. Dieses Verhalten dürfte zunächst dafür sprechen, daß das in den beiden Nitroderivaten noch enthaltene Sauerstoffatom in Form der Hydroxylgruppe vorhanden ist, so daß denselben die partiell aufgelöste Formel: $C_{15}H_{23}(NO_2)_2OH$ zu geben wäre.

Weiterhin ermöglichte dieses Verhalten aber auch eine direkte Titration der beiden Körper mit $^1/_{10}$-norm. Kalilauge in alkoholischer Lösung unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator.

Digitized by Google

I. 0,1935 g des α-Derivates verbrauchten bis zum Farbenumschlag 5,7 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge.

II. 0,1835 g des β-Derivates verbrauchten bis zum Farbenumschlag 5,5 ccm $^1/_{10}$-norm Kalilauge.

Aus diesen Werten berechnet sich unter Zugrundelegung der Formel $C_{15}H_{23}(NO_2)_2OH$

für das α-Derivat das Molekulargewicht 339,4,
für das β-Derivat das Molekulargewicht 333,6.

	Berechnet für $C_{15}H_{24}(NO_2)_2O$:	Gefunden: α-Derivat	β-Derivat
Mol.-Gew.	312	339,4	333,6.

Bei der Darstellung des Nitroderivates gab sich durch den Geruch deutlich die Abspaltung von Buttersäure zu erkennen.

Zur Isolierung und zum Nachweise derselben wurde die vom Nitroderivat getrennte wäßrige Flüssigkeit der Destillation im Dampfstrom unterworfen, und das wäßrige Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Als Rückstand der ätherischen Lösung hinterblieb eine fast farblose, betäubend nach Buttersäure riechende, stark sauer reagierende Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure getrocknet, bei 163° siedete. Die Lösung in schwach ammoniakalischem Wasser gab mit Calciumchlorid einen weißen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen noch vermehrte. Der gewonnene Spaltling war sonach normale Buttersäure.

Das Silbersalz bildet ein weißes, nicht elektrisches, lichtempfindliches, in Wasser unlösliches Pulver.

0,2765 g des Salzes hinterließen beim Glühen 0,1525 g = 55,15 % Ag.

	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	55,30	55,15 %.

Nach Entfernung der Buttersäure durch Destillation konnte in den Waschwässern der Nitrokörper noch Oxalsäure nachgewiesen werden. Zur Gewinnung derselben wurde der Destillationsrückstand nach dem Übersättigen mit Ammoniak mit Calciumchlorid ausgefällt. Es entstand ein rein weißer, kristallinischer Niederschlag, welcher qualitativ wie quantitativ als Calciumoxalat identifiziert werden konnte.

0,1776 g hinterließen nach dem Trocknen bei 105° beim Glühen 0,0684 g CaO = 38,51 %.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_9O_4Ca + H_2O$:	Gefunden:
CaO	38,35	38,51 %.

Als Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Cyklogallipharsäure wurden sonach erhalten:

1. Zwei isomere Dinitroderivate, $C_{15}H_{23}(NO_2)_2OH$.
2. n-Buttersäure, $C_4H_8O_2$.
3. Oxalsäure, $C_2H_2O_4$.

Die Spaltung der Cyklogallipharsäure läßt sich somit durch folgende Gleichung interpretieren:

$$C_{21}H_{36}O_3 + 2NO_2OH + 4O = C_{15}H_{23}(NO_2)_2.OH + C_2H_2O_4 + C_4H_8O_2 + 2H_2O.$$

Verhalten der Nitroderivate zu Reduktionsmitteln.

1. Zinn und Salzsäure sind sowohl auf die in Wasser suspendierten Nitrokörper, wie auf deren absolut alkoholische und ätherische Lösung ohne Einwirkung.

2. Metallisches Natrium und ebenso

3. Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung reduzieren zu einem dunkelbraunen, schweren Öle, welches erst durch Einstellen in eine Kältemischung erstarrt.

Der Körper war weder zur Kristallisation zu bringen, noch in analysenreiner Form zu erhalten.

4. Reduktion mit aktiviertem Aluminium. — Beim Eintragen dieses neuerdings von H. Wislicenus[1]) mit Erfolg angewandten eleganten Reduktionsmittels in die alkoholische Lösung des Nitrokörpers tritt alsbald unter Wasserstoffentwicklung Reduktion ein, welche sich schon äußerlich durch den Farbenumschlag der gelben Lösung in Smaragdgrün zu erkennen gibt.

Zur Gewinnung des Reduktionsproduktes wurden 10 g Nitroderivat in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit 10 g aktiviertem Aluminium während 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Aus dem Filtrate schieden sich beim Verdunsten im Vakuumexsikkator dunkelgrün gefärbte Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 47° lag. Die Verbindung ist äußerst

[1]) H. Wislicenus, dies. Journ. [2] 54 (1896), 55.

Digitized by Google

unbeständig. In Berührung mit Luft färben sich die Kristalle unter teilweiser Verflüssigung augenblicklich braun.

Auch durch Eingießen der alkoholischen Lösung in Wasser konnte das Reduktionsprodukt in Form grüner Flocken erhalten werden, welche sich jedoch wie die Kristalle an der Luft sofort wieder oxydierten. Der Körper ist in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther leicht und mit intensiv smaragdgrüner Farbe löslich, welche auf Zusatz von Alkalien in Orangerot übergeht und bei Abschluß der Luft durch Säuren wieder in Grün verwandelt wird.

Die Substanz liefert beim Verglühen mit Natrium nach der Lassaigneschen Methode Berlinerblau und ist sonach stickstoffhaltig.

Zur Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome wurde die im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz verwendet.

I. 0,2231 g lieferten 0,4800 g CO_2 und 0,1789 g H_2O.
II. 0,2662 g lieferten 0,5855 g CO_2 und 0,1990 g H_2O.
III. 0,2428 g lieferten 0,5462 g CO_2 und 0,2017 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{20}N_2O_8 + H_2O = 300$:	Gefunden: I.	II.	III.	Mittel
C	60,00	58,67	59,93	61,35	59,98 %
H	9,33	8,90	8,30	9,23	8,81 „.

Hieraus folgt, daß das gewonnene Reduktionsprodukt als das dem Dinitrokörper entsprechende Nitro-amidoderivat:

$$C_{15}H_{23}.NO_2.NH_2.OH + H_2O$$

anzusprechen sein dürfte.

Die gleiche Reduktion bewirkt

5. Zinkstaub in wäßriger Lösung, wenn der Nitrokörper, in Wasser suspendiert, mit der dreifachen Menge Zinkstaub, welcher vorher bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung mit Essigsäure behandelt und dann ausgewaschen worden war, unter beständigem Umrühren bis zur Entfärbung erwärmt wird. Mit Alkohol extrahiert, resultiert eine grüngefärbte Lösung, welche beim Verdunsten den gleichen grüngefärbten, autoxydablen Körper hinterläßt, wie er bei der Reduktion mit aktiviertem Aluminium erhalten wird.

Digitized by Google

Abbau der Cyklogallipharsäure.

I. Abbau der Cyklogallipharsäue durch Erhitzen auf 200°.

Durch die Entstehung zum Teil intensiv gefärbter Nitroderivate wurde die Gegenwart eines aromatischen bezw. wenigstens alicyklischen Kernes zur Wahrscheinlichkeit, ja Gewißheit.

Da nun die aromatischen Oxysäuren der Benzolreihe: Salicylsäure, Protocatechusäure, Gallussäure und leichter noch — nach den Untersuchungen des einen von uns[1]) — die der Styrolreihe angehörenden Säuren: o-Cumarsäure und Kaffeesäure beim Erhitzen — die letztgenannten bei genau 200° — ihre Carboxylgruppe als Kohlendioxyd abspalten, so erschien es interessant, auch die Cyklogallipharsäure nach dieser Richtung zu prüfen, da diese ja ebenfalls zufolge der im vorhergehenden berichteten Untersuchungsergebnisse den Charakter einer einbasischen Oxysäure besitzt.

Da nun aber weiterhin der Verlauf dieser Reaktion durch Einleiten der abgespaltenen Kohlensäure in titriertes Barytwasser sich auch quantitativ verfolgen läßt[2]) und ein Vorversuch gezeigt hatte, daß beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure auf 200° in der Tat Abspaltung von Kohlensäure erfolgt, so stand zu erwarten, daß auch in dem vorliegenden Falle die Reaktion einen quantitativen Verlauf nehmen würde.

Zur Ausführung des Versuches kam der schon früher benutzte Apparat zur Anwendung:

Das als Zersetzungsgefäß dienende starkwandige Probierglas mit etwas verengtem Halse taucht nebst einem Thermometer in ein mit Schwefelsäure oder hochsiedendem Paraffinöl gefülltes Becherglas und ist mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen. In die Bohrungen sind zwei rechtwinklig gebogene, enge Glasröhren eingesetzt, von denen die eine — das Zuführungsrohr für den Luftstrom — bis auf den Boden des Zersetzungsgefäßes reicht und am unteren Ende

---

[1]) H. Kunz-Krause, Beiträge zur Kenntnis der Ilex paraguayensis (Maté) und ihrer chemischen Bestandteile. Arch. Pharm. 231 (1893), 632.

[2]) H. Kunz-Krause, Über das Verhalten einiger Gruppen cyklischer Verbindungen zu metallischem Natrium. Arch. Pharm. 236 (1898), 560.

Digitized by Google

etwas ausgezogen ist, während das zweite Rohr direkt unter dem Stopfen endigt. Das Zuführungsrohr steht mit einer, Kalilauge enthaltenden Waschflasche und diese mit dem Luftgasometer in Verbindung; das zweite Rohr hingegen ist mit einem 50 ccm titriertes Barytwasser enthaltenden Volhardschen Absorptionsapparat verbunden, welcher seinerseits durch ein in Wasser eintauchendes Glasrohr von der Atmosphäre abgeschlossen ist. Als Wägeröhrchen und zugleich zur Einführung der stets fein zu pulvernden und bei 105° getrockneten Substanz dient das abgesprengte, ca. 2 ccm lange Bodenstück eines Probierglases. Zur Verhütung der bei der Beschickung des Absorptionsapparates mit Barytwasser des öftern eintretenden, die Verwendung verhindernden Trübung dieses letzteren durch die Kohlensäure der Luft genügt es, den Absorptionsapparat nach dem Ausspülen mit destilliertem Wasser sorgfältig — bei 100° — zu trocknen.

Nach der Verbindung der einzelnen Stücke des Apparates durch kurze Kautschukschläuche läßt man, noch vor dem Erhitzen der Schwefelsäure, einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen, um sich derart vom luftdichten Schluß aller Teile und zugleich auch von der völligen Entfernung der Luftkohlensäure — das Barytwasser darf sich nicht trüben — zu überzeugen. Hierauf erwärmt man das Schwefelsäurebad langsam auf 200°.

Die vollständige Zersetzung kann bei sorgfältiger Überwachung bei 200° zu Ende geführt werden.

Nach ca. 3 stündiger Dauer des Versuches ist die Reaktion beendet. Das Barytwasser wird hierauf zur Klärung etwa 12 Stunden beiseite gestellt und alsdann ein mittels Pipette entnommenes aliquotes Volumen zur Rücktitration mit $^1/_2$-norm. Schwefelsäure verwendet und aus der Differenz die gebundene Kohlensäure bestimmt.

Angewandte Substanz: 1,0380 g. Vorgelegt: 50 ccm Barytwasser.

I. Titer des Barytwassers vor dem Versuche:
10 ccm = 5,1 ccm $^1/_2$-norm. H_2SO_4,
50 ccm = 0,8721 g Ba.

II. Titer des Barytwassers nach dem Versuche:
10 ccm = 3,8 ccm $^1/_2$-norm. H_2SO_4,
50 ccm = 0,6498 g Ba.

Digitized by Google

Hieraus ergibt sich als Verlust, d. h. durch CO_2 gesättigt:
0,8721—0,6498 = 0,2223 g Ba.
0,2223 g Ba entsprechen aber 0,0715 g = 6,57 % CO_2.

Da ein Molekül Cyklogallipharsäure bei Abspaltung von einem Molekül Kohlendioxyd 13,09 % CO_2 liefern müßte, so geht aus dem erhaltenen Resultat hervor, daß die Reaktion nicht einfach im Sinne der Gleichung:

$$C_{21}H_{34}\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} = CO_2 + C_{20}H_{35}.OH$$

verläuft, sondern, daß dabei zwei Moleküle Cyklogallipharsäure unter Abspaltung von je einem Molekül Kohlendioxyd und Wasser zu einem neuen anhydridartigen Körper zusammentreten:

$$2\,C_{21}H_{36}O_5 = CO_2 + H_2O + C_{41}H_{70}O_9.$$

Für diesen letzteren Verlauf der Reaktion spricht nicht allein der während des Erhitzens am oberen Rande des Entwicklungsgefäßes beobachtete Beschlag von Wasser, sondern auch der mit der Theorie übereinstimmende Prozentwert des abgespaltenen Kohlendioxydes:

	Ber. für $2\,C_{21}H_{36}O_5-(CO_2+H_2O)$:	Gefunden:
CO_2	6,55	6,57 %.

Weiterhin aber auch die obiger Formel entsprechende Zusammensetzung des im Zersetzungsapparate zurückgebliebenen Körpers. Derselbe bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblose, sich fettig anfühlende Prismen, welche bei 48° glatt zu einer schwach gelblich gefärbten, stark lichtbrechenden Flüssigkeit mit einem an frisches Heu erinnernden Geruch schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform und Eisessig.

Zu der im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd ausgeführten Verbrennung wurde die Substanz bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Sie enthält kein Kristallwasser.

I. 0,3022 g Substanz lieferten 0,8940 g CO_2 und 0,3109 g H_2O.
II. 0,2739 g Substanz lieferten 0,8084 g CO_2 und 0,2805 g H_2O.
III. 0,2755 g Substanz lieferten 0,2850 g H_2O.

Digitized by Google

Diese Resultate führen zu folgenden Prozentwerten und damit weiterhin zu der Formel: $C_{41}H_{70}O_8 = 610$.

	Berechnet für $C_{41}H_{70}O_8 = 610$:	Gefunden: I.	II.	III.	Mittel
C	80,65	80,68	80,49	—	80,58 %
H	11,47	11,43	11,37	11,49	11,43 „
O	7,88	7,89	8,14	—	8,01 „.

Diese Formel erhielt ihre weitere Bestätigung durch die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Methode der Gefrierpunkts-Erniedrigung mit Phenol als Lösungsmittel:

I.	Angewandte Menge Phenol	17,6780 g
	Angewandte Menge Substanz	0,2547 g
	Prozentgehalt der Lösung	1,4207 %
	Erstarrungspunkt des Phenols (Mittel aus 4 Ablesungen)	4,835
	Erstarrungspunkt der Lösung (Mittel aus 3 Ablesungen)	4,660
	Depression:	0,175

Hieraus ergibt sich für das Molekulargewicht:

$$M = c \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1,4207}{0,175} = 616,96.$$

II.	Angewandte Menge Phenol	19,1200 g
	Angewandte Menge Substanz	0,3098 g
	Prozentgehalt der Lösung	1,5944 %
	Erstarrungspunkt des Phenols (Mittel aus 3 Ablesungen)	6,290
	Erstarrungspunkt der Lösung (Mittel aus 5 Ablesungen)	6,090
	Depression:	0,200

Hieraus ergibt sich für das Molekulargewicht:

$$M = c \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1,5944}{0,200} = 605,87.$$

	Berechnet für $C_{41}H_{70}O_8 = 610$:	Gefunden: I.	II.	Mittel
Mol.-Gew.	610	616,96	605,87	611,41 %.

Ein besonderes Interesse beanspruchte nun aber die Beantwortung der Frage, in welcher Weise bei dieser Reaktion die Kuppelung der beiden Molekularreste vor sich geht, da dieselbe entweder nach der Gleichung:

Digitized by Google

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_{20}H_{24}\langle \begin{matrix} COOH \\ O|H \end{matrix} \\ C_{20}H_{24}\langle \begin{matrix} CO|OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix} = H_2O + CO_2 + \begin{matrix} C_{20}H_{24}-COOH \\ C_{20}H_{24}-OH \end{matrix}$$

— d. h. zwischen einer Carboxyl- und einer Hydroxylgruppe — oder aber gemäß der Gleichung:

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_{20}H_{24}\langle \begin{matrix} OH \\ CO|OH \end{matrix} \\ C_{20}H_{24}\langle \begin{matrix} CO|O|H \\ OH \end{matrix} \end{matrix} = H_2O + CO_2 + \begin{matrix} C_{20}H_{24}.OH \\ >C=O \\ C_{20}H_{24}.OH \end{matrix}$$

— d. h. zwischen den beiden Carboxylgruppen stattfinden konnte.

An einen der Gleichung I entsprechenden Reaktionsverlauf durfte insofern in erster Linie gedacht werden, als damit bis zu einem gewissen Grade ein Analogiefall zu der noch gegenwärtig angenommenen Entstehung der Galläpfelgerbsäure — des Tannins — aus der Gallussäure vorgelegen hätte. Wie obige Formel zeigt, müßte ein nach der Gleichung I entstehender Körper noch eine unveränderte Carboxylgruppe besitzen. Demgegenüber stellt nun aber das Reaktionsprodukt einen völlig neutral reagierenden Körper dar, welcher selbst in den Ätzalkalien unlöslich ist, und in dessen alkoholischer Lösung Ferrichlorid keine Färbung und Silbernitrat keinen Niederschlag mehr erzeugt. Hiernach dürfte die Reaktion im Sinne der Gleichung II verlaufen, und das dabei entstehende Reaktionsprodukt als ein Cyklogallipharsäureketoanhydrid anzusprechen sein. Weshalb dasselbe, trotz der noch vorhandenen Hydroxylgruppen, das vorerwähnte abweichende Verhalten gegen Ätzalkalien zeigt, muss eine weitere eingehendere Untersuchung lehren.

II. Abbau der Cyklogallipharsäure durch Erhitzen auf 250°.

Im Verlaufe der im vorhergehenden mitgeteilten Versuche zeigte es sich, daß die Menge der abgespaltenen Kohlensäure zunimmt, wenn die Cyklogallipharsäure sofort und schnell auf 250° erhitzt wird.

Allerdings war es bei dieser Temperatur sehr schwer, genaue Resultate zu erhalten, da ein dabei intermediär ent-

Digitized by Google

stehender Körper sehr leicht sublimiert und so der weiteren Zersetzung sich entzieht.

I.

Angewandte Substanz: 0,9051 g.
Vorgelegt: 50 ccm Barytwasser.

1. Titer des Barytwassers vor dem Versuche:

10 ccm = 20,5 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4,
50 ccm = 0,7011 g Ba.

2. Titer des Barytwassers nach dem Versuche:

10 ccm = 11,0 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4,
50 ccm = 0,3762 g Ba.

Hieraus ergibt sich als Verlust, d. h. durch CO_2 gesättigt:
0,7011 − 0,3762 = 0,3249 g Ba = 0,1045 g CO_2 = 11,54 % CO_2.

II.

Angewandte Substanz: 1,0140 g.
Vorgelegt: 50 ccm Barytwasser.

1. Titer des Barytwassers vor dem Versuche:

10 ccm = 20,5 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4,
50 ccm = 0,7011 g Ba.

2. Titer des Barytwassers nach dem Versuche:

10 ccm = 10 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4,
50 ccm = 0,3425 g Ba.

Hieraus ergibt sich als Verlust, d. h. durch CO_2 gesättigt:
0,7011 − 0,3425 = 0,3586 g Ba = 0,1151 g CO_2 = 11,35 % CO_2.

III.

Angewandte Substanz: 0,9000 g.
Vorgelegt wurden: 75 ccm Barytwasser.

1. Titer des Barytwassers vor dem Versuche:

10 ccm = 20,3 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4,
75 ccm = 1,0429 g Ba.

2. Titer des Barytwassers nach dem Versuche:

10 ccm = 14,0 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4,
75 ccm = 0,7192 g Ba.

Hieraus ergibt sich als Verlust, d. h. durch CO_2 gesättigt:
1,0429 − 0,7192 = 0,3237 g Ba = 0,1039 g CO_2 = 11,54 % CO_2.

Obwohl nun — aus dem oben angeführten Grunde — die gefundenen Kohlensäurewerte etwas hinter den nach der Theorie zu erwartenden zurückbleiben:

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{21}H_{36}O_3-CO_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
CO_2	13,09	11,54	11,35	11,54 %,

so war es doch möglich, durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung des im Zersetzungsapparat zurückgebliebenen Restproduktes den weiteren experimentellen Beweis für diesen durch die erhaltenen Kohlensäurewerte zunächst nur erst annähernd belegten Verlauf der Zersetzung zu erbringen.

Der hinterbleibende Körper stellt zunächst eine bräunlich gefärbte Masse dar, die sich aber in alkoholischer Lösung durch Tierkohle leicht entfärben läßt und durch Umkristallisieren, am besten aus Petroläther, in Form farbloser Nadeln erhalten wird. Beim Erhitzen sublimiert der Körper in farblosen, stark lichtbrechenden Prismen von angenehmem, an Heublumen erinnerndem Geruch.

Der Schmelzpunkt dieses Derivates liegt genau bei 46°.

Bromwasser wird von der alkoholischen Lösung des Körpers entfärbt. Das entstehende Bromderivat kristallisiert in Form farbloser Nadeln. Dasselbe ist durch einen angenehmen Orangengeruch ausgezeichnet.

Die Verbrennung des über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Spaltungsproduktes ergab folgende Zahlen:

I. 0,1448 g lieferten 0,4845 g CO_2 und 0,1592 g H_2O.
II. 0,2051 g lieferten 0,6166 g CO_2 und 0,2249 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{36}O$:	Gefunden: I.	II.	Mittel
C	82,19	81,83	81,99	81,91 %
H	12,32	12,21	12,18	12,19 „
O	5,49	5,96	5,83	6,00 „.

Diese Formel erhielt ihre weitere Bestätigung durch die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit Phenol als Lösungsmittel:

Digitized by Google

I.	Angewandte Menge Phenol	19,6840 g
	Angewandte Menge Substanz	0,3580 g
	Prozentgehalt der Lösung	1,7862 %
	Gefrierpunkt des Phenols (Mittel aus 3 Ablesungen)	6,400
	Gefrierpunkt der Lösung (Mittel aus 3 Ablesungen)	5,970
	Depression:	0,430

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht:

$$M = C \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1{,}7862}{0{,}430} = 313{,}88.$$

II.	Angewandte Menge Phenol	17,7075 g
	Angewandte Menge Substanz	0,2816 g
	Prozentgehalt der Lösung	1,5653 %
	Gefrierpunkt des Phenols (Mittel aus 4 Ablesungen)	5,340
	Gefrierpunkt der Lösung (Mittel aus 3 Ablesungen)	4,950
	Depression:	0,390

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht:

$$M = C \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1{,}5653}{0{,}390} = 305{,}02.$$

III.	Angewandte Menge Phenol	17,9891 g
	Angewandte Menge Substanz	0,2805 g
	Prozentgehalt der Lösung	1,5353 %
	Gefrierpunkt des Phenols (Mittel aus 4 Ablesungen)	5,730
	Gefrierpunkt der Lösung (Mittel aus 4 Ablesungen)	5,340
	Depression:	0,390

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht:

$$M = C \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1{,}5353}{0{,}39} = 299{,}18.$$

	Berechnet für $C_{20}H_{36}O$:	Gefunden: I.	II.	III.	Mittel
Mol.-Gew.	292	313,8	305,02	299,18	306

So überraschend nun dieses lediglich durch die Temperatur bedingte verschiedene Verhalten der Cyklogallipharsäure beim trocknen Erhitzen ist, so dürfte dennoch durch die im Vorhergehenden mitgeteilten, mehrfach kontrollierten Resultate der einwandfreie Beweis erbracht sein, daß beim sofortigen und

Digitized by Google

schnellen Erhitzen der Cyklogallipharsäure auf 250° die Abspaltung der Kohlensäure intramolekular nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{34}\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} - CO_2 = C_{19}H_{36}O$$

verläuft, d. h. daß unter diesen Versuchsbedingungen nur ein einziges Molekül der Säure sich an der Reaktion beteiligt.

Da nun das entstehende Spaltungsprodukt, wie das Cyklogallipharsäureketoanhydrid, einen völlig neutral reagierenden und selbst in den Ätzalkalien unlöslichen Körper darstellt, dessen alkoholische Lösung mit Ferrichlorid keine Färbung mehr gibt und durch Silbernitrat nicht gefällt wird, so war damit auch für dieses Produkt die Abwesenheit einer Karboxylgruppe und damit der Verlust derselben als Folge der Kohlensäureabspaltung experimentell dargetan.

Ob nun aber in dem entstehenden Produkt, welches zunächst als Cyklogallipharol bezeichnet werden mag, wirklich ein Hydroxylderivat: $C_{20}H_{35}.OH$ — d. h. ein Phenol vorliegt, muß zur Zeit dahingestellt bleiben.

Da mit der Möglichkeit einer Umlagerung der OH-Gruppe und der dadurch bedingten Entstehung einer ketonartigen Verbindung zu rechnen war, so erschien es interessant, das Verhalten des Cyklogallipharols gegen Hydroxylamin näher zu prüfen.

Eine Lösung von 2 g Cyklogallipharol und 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 ccm Alkohol und so viel Wasser, daß eine klare Lösung entstand, wurde unter guter Kühlung mit starker Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und das Ganze einige Tage lang unter öfterem Umschütteln beiseite gestellt. Aus der mit Wasser bis zur Klärung verdünnten Mischung wurde jedoch nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure lediglich unverändertes Cyklogallipharol mit dem Schmelzp. 46° wiedergewonnen.

Durch diesen im Vorhergehenden mitgeteilten pyrolytischen Abbau der Cyklogallipharsäure erhält sonach das von dem einen von uns[1]) schon früher be-

[1]) H. Kunz-Krause, Arch. Pharm. 236 (1898), 560.

Digitized by Google

to nte übereinstimmende Verhalten der aromatischen Oxysäuren beim Erhitzen eine weitere Bestätigung.

Verhalten des cyklogallipharsauren Calciums bei der trockenen Destillation.

Nachdem sonach der Versuch zur Erlangung eines Oxims ein negatives Resultat ergeben hatte, schien es wesentlich, zunächst die bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Cyklogallipharsäure auftretenden Produkte kennen zu lernen, indem dabei entweder die Gewinnung eines von dem Cyklogallipharol verschiedenen Ketons oder aber eventuell dieses selbst zu erwarten war.

50 g des durch Fällen von cyklogallipharsaurem Natrium mit Calciumchlorid erhaltenen Calciumsalzes wurden nach dem Trocknen bei 105° in einer beschlagenen Retorte der Destillation unterworfen, welch' erstere mit einer leeren Kugelvorlage und diese wieder mit einer Bromwasser enthaltenden Woulffschen Flasche verbunden war.

Als erste Produkte entwichen farblose Gase, welche Bromwasser entfärbten; hierauf folgten erst farblose, später braun gefärbte, jedoch noch leichtflüssige Destillationsprodukte und endlich ein schweres Öl, welches beim Abkühlen der Vorlage zu warzenförmigen, von strahlig angeordneten Prismen gebildeten Kristalldrusen erstarrte.

Die darüber stehende, gelbbraune Flüssigkeit von eigentümlichem, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe erinnerndem Geruch zeigte tief grüne Fluoreszenz.

Die Gesamtausbeute an Destillat betrug annähernd 15 g.

Das entfärbte Bromwasser besaß einen an Ligroïn erinnernden, stechenden Geruch. Bei längerem Stehen schied sich aus ihm ein etwas gelblichbraun gefärbtes, ätherisch riechendes Öl ab.

Damit dürfte aber das Vorkommen ungesättigter Kohlenwasserstoffe unter den ersten Destillationsprodukten bewiesen sein.

Die durch Dekantieren von den Kristallen getrennten flüssigen Destillationsprodukte lieferten bei der fraktionierten Destillation fünf Fraktionen mit den Siedepunktsintervallen:

Digitized by Google

Fraktion I Siedep. 95°—110°
„ II „ 115°—125°
„ III „ 145°—155°
„ IV „ 165°—175°
„ V „ 190°—200°.

Die mit diesen, farblose, lichtbrechende Flüssigkeiten darstellenden Fraktionen im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd ausgeführten Verbrennungen lieferten folgende Werte:

0,1680 g der Fraktion I lieferten 0,5000 g CO_2 und 0,2172 g H_2O.
0,2075 g „ „ II „ 0,6370 g CO_2 und 0,2598 g H_2O.
0,1901 g „ „ III „ 0,5765 g CO_2 und 0,2078 g H_2O.
0,1658 g „ „ IV „ 0,5090 g CO_2 und 0,2100 g H_2O.
0,1720 g „ „ V „ 0,5285 g CO_2 und 0,2186 g H_2O.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	81,16	83,72	82,70	83,73	83,80 %
H	14,36	13,88	12,14	14,07	13,79 „
O	4,48	2,40	5,16	2,20	2,41 „.

Da nach diesen Resultaten anzunehmen war, daß in den fraglichen Fraktionen tatsächlich Kohlenwasserstoffe vorlagen, diese aber noch mit ca. 3 % Sauerstoff entsprechenden Nicht-Kohlenwasserstoffen verunreinigt waren, so wurden die Hauptfraktionen (II, III, IV) wieder vereinigt und, zwecks vollständiger Entfernung des Sauerstoffs, mit metallischem Natrium längere Zeit in der Kälte in Berührung gebracht. Nach Beendigung der zunächst auftretenden Wasserstoffentwicklung wurde von neuem fraktioniert, wobei sich wiederum und zwar folgende Fraktionen abtrennen ließen:

Fraktion I (= II): Siedep. 120°—125°
„ II (= III): „ 152°—155°
„ III (= IV): „ 170°—175°.

Die mit diesen Fraktionen in der oben mitgeteilten Form ausgeführten Verbrennungen lieferten nunmehr nachstehende Werte:

0,1520 g der Fraktion I lieferten 0,4665 g CO_2 und 0,1890 g H_2O.
0,1982 g „ „ II „ 0,6130 g CO_2 und 0,2480 g H_2O.
0,1552 g „ „ III „ 0,4790 g CO_2 und 0,1938 g H_2O.

	I.	II.	III.	Mittel
C	83,70	84,35	84,17	84,07 %
H	13,81	13,90	13,87	13,86 „
O	2,49	1,75	1,96	2,07 „.

Digitized by Google

Obwohl es sonach selbst durch die Behandlung mit metallischem Natrium nicht möglich war, sämtlichen Sauerstoff aus den betreffenden Zersetzungsprodukten zu entfernen, so deuten doch die für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Prozentwerte, wie auch die Siedepunkte der zunächst gewonnenen fünf Fraktionen darauf hin, daß in den betreffenden Spaltlingen ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} vorlagen.

	Berechnet für C_nH_{2n}:	Gefunden:
C	85,71	84,07 %
H	14,28	13,86 „.

Kohlenwasserstoffe dieser Reihe erhielten ebenfalls Warren und Storer[1]) bei der Destillation des Kalksalzes der Säuren des Fischtrans, welche zum großen Teil, wie die Cyklogallipharsäure, zu den ungesättigten Säuren gehören.

Ein Vergleich der beobachteten Siedepunkte mit den von den genannten Forschern für die betreffenden Olefine ermittelten Werten zeigt, daß in den betreffenden Fraktionen mit großer Wahrscheinlichkeit folgende Kohlenwasserstoffe vorlagen:

Fraktion I:	Siedep. 95°—110°:	Hepten (Heptylen):	Siedep. 98°.
„ II:	„ 115°—125°:	Octen (Octylen):	„ 124°.
„ III:	„ 145°—155°:	Nonen (Nonylen):	„ 153°.
„ IV:	„ 165°—175°:	Deken (Dekylen):	„ 172°.
„ V:	„ 190°—200°:	Undeken (Undekylen):	„ 195°.

Für die Natur der gewonnenen Körper als ungesättigte Kohlenwasserstoffe spricht besonders noch ihr Verhalten zu Brom und alkalischer Kaliumpermanganatlösung. Ersteres wird leicht addiert und die letztere entfärbt.

Untersuchung des kristallisierten Destillationsproduktes.

In der Kugelvorlage hatte sich, wie bereits erwähnt, neben dem flüssigen Anteil ein zu Kristalldrusen erstarrendes, festes Destillationsprodukt ausgeschieden, welches zunächst mechanisch, dann durch Waschen mit verdünntem Alkohol

[1]) Warren und Storer, Zeitschr. f. Chem. von Beilstein, Fittig u. Hübner, 1868, S. 230.

Digitized by Google

von jenen getrennt und dann unter Erwärmen in 80prozent. Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung schied sich der Körper nach dem Entfärben mit Tierkohle, welche zugleich den der Substanz anhaftenden Geruch wegnahm, beim Erkalten in fast farblosen, glänzenden Prismen aus, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei genau 46° lag.

Die Ausbeute aus 50 g des Kalksalzes betrug nach dem Reinigen etwa 5 g.

Der Körper erwies sich nach seinem ganzen Verhalten, wie auch auf Grund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung als identisch mit Cyklogallipharol.

I. 0,1582 g gaben 0,4752 g CO_2 und 0,1752 g H_2O.
II. 0,1917 g gaben 0,5771 g CO_2 und 0,2068 g H_2O.
III. 0,1715 g gaben 0,5158 g CO_2 und 0,1922 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{36}O$:	Gefunden: I.	II.	III.	Mittel
C	82,19	81,92	82,06	82,02	82,00 %
H	12,32	12,30	11,98	12,45	12,24 „
O	5,49	5,78	5,96	5,53	5,76 „.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Beckmannschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung und zwar mit Phenol und mit Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt.

I.

Angewandte Menge Phenol	17,6225 g
Angewandte Menge Substanz	0,1840 g
Prozentgehalt der Lösung	1,0333 %
Erstarrungspunkt des Phenols (Mittel aus 4 Ablesungen)	6,250
Erstarrungspunkt der Lösung (Mittel aus 5 Ablesungen)	5,970
Depression:	0,280

Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht:

$$M = c \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1{,}0333}{0{,}280} = 280{,}4.$$

II.

Angewandte Menge Eisessig	17,4100 g
Angewandte Menge Substanz	0,3895 g
Prozentgehalt der Lösung	2,1882 %
Erstarrungspunkt des Eisessigs (Mittel aus 3 Ablesungen)	5,300
Erstarrungspunkt der Lösung (Mittel aus 3 Ablesungen)	5,000
Depression:	0,300

Digitized by Google

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht:

$$M = c \cdot \frac{p}{t} = 39 \cdot \frac{2{,}1882}{0{,}300} = 284{,}46.$$

	Berechnet für $C_{20}H_{36}O$:	Gefunden: I.	II.
Mol.-Gew.	292	280,4	284,46.

Die Identität der beiden Körper ergab sich schließlich auch noch daraus, daß es auch bei diesem Produkte nicht möglich war, nach dem beim Cyklogallipharol angewandten Arbeitsgange ein Hydroxylamin-Kondensationsprodukt zu erhalten.

Verhalten der Cyklogallipharsäure bei der Kalischmelze.

5 g Cyklogallipharsäure wurden im Nickeltiegel mit 30 g Kaliumhydroxyd und 3 g Wasser etwa $^1/_2$ Stunde lang unter beständigem Rühren im Ölbade zunächst auf 250° erhitzt.

Da sich bei dieser Temperatur nur das Kaliumsalz der Cyklogallipharsäure bildete, wurde die Temperatur der Schmelze auf 350° gesteigert. Hierbei entwichen nach längerer Einwirkung cumolartig riechende Kohlenwasserstoffe und als Reaktionsprodukt hinterblieb eine fast farblose Schmelze, aus welcher jedoch lediglich Oxalsäure und Essigsäure isoliert werden konnten.

Bei 350° tritt sonach bereits vollkommene Zersetzung der Cyklogallipharsäure in flüchtige Kohlenwasserstoffe, Oxalsäure, Essigsäure und Kohlendioxyd ein.

Bei einem weiteren Versuche wurde nunmehr die Temperatur des Ölbades etwa eine Stunde lang auf 300° gehalten. Nach etwa $^1/_2$stünd. Erhitzen verwandelte sich die körnige Masse des Kaliumsalzes allmählich in ein der Schmelze aufschwimmendes, schwach braun gefärbtes Öl, in welchem Stadium die Erhitzung unterbrochen wurde. Beim Eintragen der Schmelze in Wasser blieb ein braunrot gefärbter, flockiger Körper zurück, welcher aus Äther in fast farblosen, glänzenden Prismen erhalten wurde, deren Schmelzpunkt bei genau 46° lag und welche sämtliche Reaktionen des Cyklogallipharols zeigten. Die Identität mit diesem ergab sich denn auch aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung.

Digitized by Google

Die in der mehrfach erwähnten Weise ausgeführte Verbrennung lieferte nachstehende Werte:

0,2230 g lieferten 0,6698 g CO_2 und 0,2448 g H_2O.
0,2058 g lieferten 0,6188 g CO_2 und 0,2259 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{36}O$:	Gefunden: I.	II.	Mittel
C	82,19	81,91	82,00	81,95 %
H	12,32	12,19	12,19	12,19 „
O	5,49	5,90	5,81	5,86 „.

Die Molekulargewichtsbestimmung, nach der kryoskopischen Methode mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt, ergab folgende Werte:

Angewandte Menge Phenol	19,4768 g
Angewandte Menge Substanz	0,3305 g
Prozentgehalt der Lösung	1,6685 g
Erstarrungspunkt des Phenols (Mittel aus 4 Ablesungen)	4,980
Erstarrungspunkt der Lösung (Mittel aus 4 Ablesungen)	4,555
Depression:	0,425

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = c \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1{,}6685}{0{,}425} = 298{,}5.$$

	Berechnet für $C_{20}H_{36}O$:	Gefunden:
Mol.-Gew.	292	298,5.

Aus dem nach Entfernung des Cyklogallipharols hinterbliebenen alkalischen Filtrat schieden sich beim Eingießen in verdünnte Schwefelsäure unter starker Kohlensäureentwicklung geringe Mengen eines schmutzig braunen Niederschlages ab, welcher sich aber in einer größeren Menge Wasser fast vollkommen wieder löste. Diese saure Flüssigkeit wurde deshalb mit Äther ausgeschüttelt. Letzterer hinterließ beim Verdunsten geringe Mengen eines braunen Öles von charakteristischem Geruch. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Öl mit Wasser aufgenommen und diese Lösung mit Bromwasser versetzt in der Erwartung, ein vielleicht kristallisationsfähiges Bromderivat zu gewinnen. In der Tat entstand auch ein allerdings schwer filtrierbarer, hellgelber, kristallinischer Niederschlag, aus welchem durch Reduktion mit metallischem Natrium das nunmehr

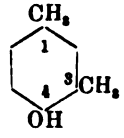
Digitized by Google

nur noch schwach gelblich gefärbte Öl wiedergewonnen werden konnte.

In der wäßrigen Lösung erzeugte Eisenchlorid eine violette Färbung, wie solche für verschiedene Phenole charakteristisch ist.

Da die erhaltene Menge für eine Elementaranalyse nicht hinreichte, so mußten wir uns darauf beschränken, mit den wenigen Tropfen, welche zur Verfügung standen, den Siedepunkt nach der Methode von Siwoloboff[1]) zu bestimmen. Derselbe wurde bei 210° liegend gefunden.

Da sowohl das Verhalten zu Ferrichlorid, wie auch die Löslichkeit des Körpers in Natronlauge, für den Phenolcharakter der Verbindung sprechen, so erscheint es nicht zu unwahrscheinlich, daß dieselbe mit einem der Xylenole und zwar mit dem 1, 3, 4-(m-)Xylenol



identisch ist, welches bereits bei 26,5° schmilzt, durch Ferrichlorid blau gefärbt wird, und dessen Siedepunkt bei 211,5° liegt.[2])

Im Anschluß an diese Schmelzversuche erschien es nicht ohne Interesse, nach dem Vorgange von Roemer und Schwarzer[3]) auch die

Einwirkung wäßriger Kalilauge auf die Cyklogallipharsäure im Druckrohr

zu prüfen.

5 g Cyklogallipharsäure wurden mit 20 g 50prozent., wäßriger Kalilauge während 2 Stunden im Druckrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohr partielles Vakuum vorhanden: ein Beweis, daß der Luftsauerstoff mit in Reaktion getreten war. Das gewonnene Reaktionsprodukt bestand zu einem geringen Teile aus dem

---

[1]) Siwoloboff, Ber. 19 (1886), 795.
[2]) Beilstein, Handb. d. org. Chem., III. Aufl., Bd. II, S. 758.
[3]) Roemer u. Schwarzer, Ber. 15 (1882), 1401.

Digitized by Google

in Wasser löslichen Kaliumsalz unveränderter Cyklogallipharsäure, der Hauptmenge nach hingegen aus einem in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Äther löslichen Körper, welcher sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als identisch mit Cyklogallipharol erwies.

Die bisher mitgeteilten Abbauversuche der Cyklogallipharsäure lassen sonach erkennen, daß die Reaktion, trotz der so verschiedenen Versuchsbedingungen, immer auf die Abspaltung eines Moleküls Kohlendioxyd beschränkt bleibt. Hieraus geht hervor, daß in dem stets entstehenden Molekularreste $C_{20}H_{36}O$ ein besonders festgefügter Komplex vorliegt, und weiterhin, daß der aliphatische Kern einen integralen Bestandteil des Gesamtmoleküls der Cyklogallipharsäure bilden muß.

Da die bisherigen Erfahrungen gelehrt hatten, wie sehr gerade bei dieser Säure die Versuchsergebnisse von der Einhaltung bestimmter Temperaturen abhängig sind, so mußte dieser Tatsache bei den im Anschluß hieran angestellten Oxydationsversuchen ganz besonders Rechnung getragen werden.

Demgemäß wurde das

Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung

1. bei 0°, 2. bei Zimmertemperatur, 3. beim Erwärmen auf dem Wasserbade untersucht.

Zu der Oxydation bei 0° und bei gewöhnlicher Temperatur im hellen Tageslicht wurden je 5 g Säure mit 6 g kristallisiertem Natriumcarbonat und 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. In die mit Eis auf 0°, bezw. auf gewöhnliche Temperatur abgekühlten und während der Versuche bei diesen Temperaturgraden gehaltenen Lösungen, von denen besonders die erstere dabei eine seifenleimartige Beschaffenheit annimmt, wurde so lange tropfenweise von einer 3prozent. Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis die Flüssigkeiten dauernd eine Rosafärbung behielten.

Hierzu waren bei beiden Versuchsanordnungen übereinstimmend 7,5 g $KMnO_4$ erforderlich. Beide Oxydationsversuche lieferten außerdem übereinstimmend: n-Buttersäure, Oxalsäure, Glycerin und ein neues Oxydations-

Digitized by Google

produkt, welches die charakteristische Ferrichloridreaktion der Cyklogallipharsäure nicht mehr gibt. Außerdem waren in beiden Fällen auch noch geringe Mengen unveränderter Cyklogallipharsäure nachzuweisen.

Die vollständige Zerstörung derselben gelang erst bei der

Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbade.

20 g Cyklogallipharsäure werden mit 25 g kristallisiertem Natriumkarbonat und 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und in diese Lösung unter fortdauerndem Erwärmen allmählich eine Lösung von 50 g Kaliumpermanganat in 1500 ccm Wasser eingetragen. Innerhalb einer $^1/_2$ Stunde ist die Oxydation vollendet und Entfärbung eingetreten. Nachdem der Manganschlamm durch Absaugen entfernt und mehreremale mit heißem Wasser nachgewaschen ist, werden die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade auf 500 ccm eingeengt. Beim Ansäuern der restierenden Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein gelblicher, flockiger Niederschlag, welcher auf dem Filter so lange mit Wasser ausgewaschen wird, bis das abtropfende Wasser keinen Verdunstungsrückstand mehr hinterläßt.

Das gewonnene Oxydationsprodukt stellt nach dem Trocknen ein gelbliches, fettig anzufühlendes Pulver dar.

Zur weiteren Reinigung wurde der Körper aus Alkohol umkristallisiert. Hierbei schieden sich am Rande des Gefäßes gelbgefärbte, halbflüssige Massen aus, während der Boden der Kristallisierschale von einem fast weißen, in Nadeln kristallisierenden Körper bedeckt war.

Zur vollständigen Reinigung genügt es, diese Kristalle aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren. Dieselben bilden alsdann farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei genau 54° liegt.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und verdünnten Alkalien.

Die alkoholische Lösung hinterläßt beim Verdunsten auf Papier einen Fettfleck und besitzt saure Reaktion. In derselben erzeugt Eisenchlorid nur Gelbfärbung, und Wasser scheidet daraus einen ebenso gefärbten Niederschlag aus.

Digitized by Google

Silbernitrat bewirkt in der verdünnten alkoholischen Lösung einen weißen, flockigen Niederschlag. In verdünnten Alkalien ist der Körper vollkommen löslich.

Brom wird nicht addiert.

Damit ist aber dieses Oxydationsprodukt als Säure und zwar als eine Fettsäure charakterisiert.

Die Ermittelung der prozentualen Zusammensetzung der Säure konnte durch Untersuchung des Silbersalzes mit derjenigen der Molekulargröße vereinigt werden.

Das durch Fällen der neutralen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat erhältliche Silbersalz stellt ein weißes, fettig anzufühlendes Pulver dar, welches bei 115° unter Zersetzung schmilzt

1. 0,1394 g hinterließen 0,0410 g = 29,41 % Ag.
2. 0,1610 g hinterließen 0,0485 g = 30,12 % Ag.

Gefunden:	I.	II.	Mittel
Ag	29,41	30,12	29,76 %.

Die Verbrennung des über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Silbersalzes im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd lieferte folgende Werte:

1. 0,2239 g ergaben 0,0659 g Ag, 0,4320 g CO_2 und 0,1845 g H_2O.
2. 0,1380 g ergaben 0,0410 g Ag, 0,2677 g CO_2 und 0,1120 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{31}O_2Ag$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	52,93	52,62	52,90	—	—	52,76 %
H	8,54	9,15	8,93	—	—	9,04 „
O	8,80	8,76	8,46	—	—	8,61 „
Ag	29,73	29,47	29,71	29,41	30,12	29,67 „.

Aus diesen Werten ergibt sich sonach für die freie Säure die Formel $C_{16}H_{32}O_2$ und damit das Molekulargewicht 256.

Diese Resultate fanden eine weitere Bestätigung durch Titration der Säure mit $^1/_{10}$-norm. Natronlauge nach der Restmethode.

0,4410 g der Säure, in 5 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 25 ccm $^1/_{10}$-norm. Natronlauge verseift. Zum Zurücktitrieren des Alkaliüberschusses wurden unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator 7,2 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure gebraucht. Demnach waren zur Sättigung obiger 0,4410 g Säure 17,8 ccm $^1/_{10}$-norm. Natronlauge erforderlich = 0,04094 g Na.

Digitized by Google

Da nun die Säure nach der Analyse des Silbersalzes zu den einbasischen Säuren gehört, so berechnet sich das Molekulargewicht gemäß der Gleichung:

$$0{,}04094 : 0{,}4410 = 23 : x \qquad x = 247{,}7.$$

	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$:	Gefunden:
Mol.-Gew.	256	247,7.

Hiernach darf dieses Spaltungsprodukt der Cyklogallipharsäure als eine nach der allgemeinen Formel

$$C_nH_{2n}O_2, \text{ bezw. } C_nH_{2n+1}COOH$$

zusammengesetzte wirkliche Fettsäure und zwar als eine

Hexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_2$

oder Pentadekankarbonsäure $C_{15}H_{31}.COOH$ angesprochen werden.

Da nun von Säuren dieser Formel zur Zeit erst drei: die Palmitinsäure mit dem Schmelzp. 62°, die Di-Normal-heptyl-essigsäure mit dem Schmelzp. 26°—27° und die 3-Methylpentadekansäure mit dem Schmelzp. 65°—66° bekannt sind, so dürfte in diesem Oxydationsprodukt der Cyklogallipharsäure ein bisher unbekanntes Isomeres dieser drei Säuren gegeben sein. Dasselbe sei als Gallipharsäure bezeichnet.

Das nach Ausfällen der Gallipharsäure erhaltene Filtrat nebst Waschwässern gab nach dem Einengen mit Ammoniak und Calciumchlorid einen rein weißen, kristallinischen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein kristallinisches Pulver darstellte und bei der Analyse sich als Calciumoxalat erwies.

0,6645 g des bei 105° getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,2535 g = 38,14 % CaO.

	Berechnet für $C_2O_4Ca + H_2O$:	Gefunden:
CaO	38,35	38,14 %.

Das Filtrat vom Calciumoxalatniederschlage nebst den beim Umkristallisieren der Gallipharsäure verbliebenen Laugen lieferte nach dem Ansäuern bei der Destillation im Dampfstrom ein sauer reagierendes Destillat, welchem Äther einen als farblose, sauer reagierende und bei 163° siedende Flüssigkeit zurückbleibenden Körper entzog.

Die mit Kalilauge neutralisierte wäßrige Lösung des Körpers gab mit Calciumchlorid und Silbernitrat Niederschläge.

Digitized by Google

Das Calciumsalz zeigte die für das normale Calciumbutyrat charakteristischen Eigenschaften.

0,4650 g des Silbersalzes hinterließen 0,2560 g = 55,05 % Ag.

	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	55,30	55,05 %.

Nach Entfernung der Oxalsäure und Buttersäure wurde die wäßrige Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Trockenrückstand mit verdünntem Alkohol extrahiert.

Als Rückstand des alkoholischen Auszugs hinterblieb eine geringe Menge eines dickflüssigen, süß schmeckenden und neutral reagierenden Sirups, welcher beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat den charakteristischen Geruch nach Acroleïn entwickelte.

Damit durfte dieses vierte Spaltungsprodukt als identisch mit Glycerin betrachtet werden.

Als Produkte der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Cyklogallipharsäure in alkalischer Lösung entstehen sonach:

1. Gallipharsäure: eine Hexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_2$ mit dem Schmelzpunkt 54°, 2. Oxalsäure, 3. normale Buttersäure und 4. Glycerin.

Destillation der Cyklogallipharsäure mit Zinkstaub.

In einem, an dem einen Ende zugeschmolzenen Verbrennungsrohr wurde in zwei Chargen ein inniges Gemenge von 15 g Cyklogallipharsäure mit 200 g Zinkstaub, welcher vorher durch Behandeln mit Essigsäure von Zinkoxyd befreit worden war, und einer etwa 15 cm langen Zinkstaubschicht als Vorlage der Destillation unterworfen. Das Verbrennungsrohr stand mit einer Kugelvorlage in Verbindung, an welche sich zwei mit Bromwasser beschickte Woulffsche Flaschen anschlossen.

Die gasförmigen Zersetzungsprodukte waren farblos und wurden, wie die bei der Destillation des Calciumsalzes erhaltenen, von Bromwasser, unter Entfärbung dieses letzteren, absorbiert.

An flüssigen Destillaten wurde in einer Menge von 5 g aus 15 g Cyklogallipharsäure ein schweres, gelblich-braunes, nach aromatischen Kohlenwasserstoffen riechendes Öl erhalten,

Digitized by Google

welches sich, wie das entsprechende flüssige Produkt der Kalksalzdestillation, durch eine intensiv grüne Fluorescenz auszeichnete.

Dasselbe bestand in der Hauptsache aus einer zwischen 135°—140° siedenden Fraktion, neben welcher in einer Menge von ca. 1 g noch eine oberhalb 200° übergehende Fraktion mit intensiv steinkohlenteerartigem Geruch gewonnen wurde.

Beim Eintragen dieser letzteren Fraktion in konzertrierte Schwefelsäure trat in unverkennbarer Weise der penetrante Geruch nach Naphtalin auf, dessen Nachweis denn auch durch Oxydation zu o-Phtalsäure mit Hilfe von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung möglich war.

Hierbei trat wiederum, wie dies bereits bei der Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Permanganat in alkalischer Lösung und ebenso bei der Nitrierung derselben beobachtet werden konnte, vorübergehend der Geruch nach Buttersäure, außerdem aber noch der Geruch nach Acroleïn und ferner auch der beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure auf 200° beobachtete Blüten- bezw. Heugeruch auf.

Die vom Mangansuperoxydniederschlage durch Filtration getrennte, wasserhelle Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ einen weißen, in kaltem Wasser nur zum Teil löslichen Rückstand. Der unlösliche Anteil zeigte nach dem Trocknen den Schmelzp. 185°. Derselbe durfte demnach als o-Phtalsäure angesprochen werden, deren Schmelzpunkt bei 184° liegt.[1])

Da es wegen der geringen Ausbeute nicht möglich war, von der betreffenden Fraktion eine Verbrennung auszuführen, muß die Frage der voraussichtlich nicht einheitlichen Zusammensetzung dieser Fraktion noch offen bleiben.

Immerhin ist jedoch in dem Nachweis der Gegenwart von Naphtalin ein wichtiges Argument mehr für die Annahme gewonnen, daß neben einem aliphatischen Kern auch ein cyklischer Komplex in dem Molekül der Cyklogallipharsäure enthalten ist.

Diese Annahme erhielt eine weitere Bestätigung durch die Untersuchung der zwischen 135°—140° übergegangenen Fraktion.

---

[1]) Beilstein, Handb. d. organ. Chem., III. Aufl., Bd. II, S. 1792.

Digitized by Google

Diese letztere stellte eine lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche mit konzentrierter Salpetersäure augenblicklich und unter Entwicklung von Stickoxyd eine intensiv purpurrote Färbung annimmt.

Eine Mischung von 1 Vol. konzentrierter Salpetersäure und 2 Vol. konzentrierter Schwefelsäure bewirkt Verkohlung. Gleichzeitig entwickelt sich ein ausgesprochener Geruch nach Krauseminzöl.

Vor dieser Hauptfraktion wurde in geringer Menge eine zwischen 90°—100° übergehende Fraktion erhalten, welche sich ebenfalls nitrieren ließ und deren Nitroprodukt, besonders beim Eingießen in Wasser, deutlich den Geruch nach Nitrobenzol erkennen ließ.

Dieses Verhalten deutete sonach auf die Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe hin: eine Annahme, welche zunächst für die Fraktion 135°—140° durch die bei der Elementaranalyse gewonnenen Zahlen ihre Bestätigung fand.

Die Verbrennung dieser Fraktion im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd lieferte folgende Werte:

I. 0,1238 g gaben 0,4107 g CO_2 und 0,1070 g H_2O.
II. 0,1651 g gaben 0,5465 g CO_2 und 0,1417 g H_2O.

Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende prozentische Zusammensetzung und damit der einfachste Formelausdruck: C_9H_{10}.

	Berechnet für C_9H_{10}:	I.	II.	Mittel
C	90,56	90,47	90,27	90,37 %
H	9,44	9,60	9,53	9,56 „
		100,07	99,80	99,93 %.

d. h. die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes entspricht der allgemeinen Formel C_nH_{2n-6} und damit derjenigen der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe.

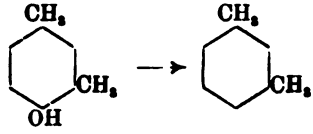
Von Benzol-Kohlenwasserstoffen der Formel C_9H_{10} sind nun aber zurzeit bekannt:

1.	Äthylbenzol	Siedepunkt: 134°.
2.	o-Xylol	„ 141,9°.
3.	m-Xylol	„ 138,9°.
4.	p-Xylol	„ 138°.

von denen zunächst die beiden letztgenannten Xylole: das m- und p-Xylol in Betracht kommen würden. Erinnert man sich nun aber, daß aus der Kalischmelze der Cyklogallipharsäure neben Cyklogallipharol ein Phenol isoliert werden konnte,

Digitized by Google

welches nach seinem Siedepunkte, wie nach seinem Verhalten zu Ferrichlorid zuversichtlich identisch mit 1, 3, 4-(m-)Xylenol betrachtet werden konnte, so dürfte hiernach auch die weitere Annahme berechtigt erscheinen, daß in dem gewonnenen Kohlenwasserstoff das diesem Phenol entsprechende m-Xylol vorliegt, dessen Entstehung aus jenem sich ohne weiteres aus der Gegenüberstellung der betreffenden Formeln:



ergibt.

Als Destillationsrückstand hinterblieb ein braunroter, in konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen löslicher Teer.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die Cyklogallipharsäure.

5 g Cyklogallipharsäure wurden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung 300 g $1^1/_2$ prozent. Natriumamalgam eingetragen.

Aus dem Reaktionsgemisch wurde jedoch lediglich die in Arbeit genommene Menge unveränderter Säure wiedergewonnen.

Die Cyklogallipharsäure nähert sich somit in dieser Richtung den höheren, ungesättigten Säuren der aliphatischen Reihe, wie z. B. Erucasäure,[1]) Brassidinsäure[2]) und Behenolsäure,[3]) welche beim Behandeln mit Natrium in alkoholischer Lösung ebenfalls nicht verändert werden.

Wie Natriumamalgam ist auch metallisches Natrium ohne tiefere Einwirkung. Beim Eintragen in die alkoholische Lösung der Säure entsteht wohl ein in Alkohol unlösliches Natriumsalz; die daraus abgeschiedene Säure besaß jedoch den unveränderten Schmelzp. 89° und zeigte auch im übrigen alle Eigenschaften der Cyklogallipharsäure.

---

[1]) Beilstein, Handb. d. organ. Chem., III. Aufl., Bd. I, S. 528.
[2]) Das. [3]) Das S. 536.

Digitized by Google

Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor unter Druck.

1 g Cyklogallipharsäure, 0,5 g amorpher Phosphor und 5 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 wurden zunächst während zwei Stunden auf 100° erhitzt. Hierauf wurde das Rohr zur Verminderung des Druckes geöffnet, wobei eine größere Menge eines mit grüner Flamme brennenden Gases (Methyljodid?) entwich. Das wiederum geschlossene Rohr wurde hierauf von neuem während zwei Stunden im Bombenofen, jedoch diesmal auf 250° erhitzt. Auch hierbei war wieder eine größere Menge eines mit grüner Flamme brennenden Gases entstanden. Die durch gelöstes Jod braungefärbte, ätherische Lösung des Reaktionsproduktes wurde durch Schütteln mit etwas wäßriger Thiosulfatlösung entfärbt. Als Verdunstungsrückstand hinterblieb eine weiße Masse von salbenartiger Konsistenz, die nach zwölfstündigem Aufbewahren bei gegen 0° zur Schmelzpunktbestimmung verwendet wurde. Derselbe ließ sich jedoch nur annähernd feststellen, da die Substanz schon bei 15°, besonders beim Agitieren in den halbflüssigen Zustand übergeht.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Beide Lösungen erzeugen auf Filtrierpapier keine Fettflecke. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch wenig Wasser milchig getrübt, indem der Körper aus derselben in höchst fein verteiltem Zustande ausgefällt wird. Bromwasser wird von derselben entfärbt, und Eisenchlorid erzeugt darin einen weißen, flockigen, voluminösen Niederschlag.

Weiteres über diesen Körper festzustellen, war zurzeit nicht möglich. Mit Rücksicht auf das beobachtete Verhalten und trotz der, wohl auf eine Verunreinigung zurückzuführenden, sauren Reaktion, dürfte dieses Reduktionsprodukt als ein Kohlenwasserstoff anzusprechen sein.

Endlich wurde noch das optische Verhalten der Cyklogallipharsäure untersucht. Die 3prozent. alkoholische Lösung der Säure zeigte sich im 200 mm-Rohr inaktiv.

Digitized by Google

Die Ergebnisse der im Vorhergehenden referierten Untersuchung lassen sich sonach in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die Cyklogallipharsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{36}O_3$. Mit Pyridin liefert sie das Additionsprodukt: $C_{21}H_{36}O_3.C_5H_5N$.

2. Sie ist eine einbasische Oxycarbonsäure

$$C_{20}H_{34}\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$$

und liefert demgemäß ein Silbersalz $C_{21}H_{35}O_3Ag$ und ein Calciumsalz $(C_{21}H_{35}O_3)_2Ca$; sowie ein Acetylderivat:

$$C_{20}H_{34}\begin{cases}O.COCH_3\\COOH\end{cases},$$

und voraussichtlich auch ein Benzoylderivat, wie auch Alkylester; so den Äthylester:

$$C_{20}H_{34}\begin{cases}OH\\COO.C_2H_5\end{cases}.$$

3. Die Cyklogallipharsäure vermag direkt zwei Atome Jod zu addieren und ist dadurch als eine ungesättigte Säure charakterisiert. Die Jodverbindung würde sonach der Formel:

$$C_{20}H_{34}J_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$$

entsprechen.

4. Außerdem liefert sie mit Brom durch Substitution — was aus der bei der Reaktion nebenher entstehenden Bromwasserstoffsäure hervorgeht —, eine Dibromcyklogallipharsäure

$$C_{20}H_{32}Br_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases},$$

welche jedoch die Eigenschaft besitzt, ein Molekül Bromwasserstoff zu binden, resp. zu addieren:

$$C_{20}H_{32}Br_2\begin{cases}OH\\COOH.HBr\end{cases}.$$

Der Äthylester liefert einen Dibromcyklogallipharsäureäthylester:

Digitized by Google

$$C_{20}H_{32}Br_2\begin{matrix}OH\\ \diagup\\ \diagdown\\ COOC_2H_5\end{matrix}.$$

5. Salpetersäure verwandelt die Cyklogallipharsäure unter teilweiser Spaltung in zwei isomere Dinitroderivate von der Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{19}(NO_2)_2.OH,$$

welche durch activiertes Aluminium und durch Zinkstaub in wäßriger Lösung in grüngefärbte Nitroamidoderivate: $C_{15}H_{23}.NO_2.NH_2.OH + H_2O$, übergeführt werden.

Als Nebenprodukte treten bei der Nitrierung n-Buttersäure und Oxalsäure auf.

6. Beim Erhitzen auf 200° geht die Cyklogallipharsäure in Cyklogallipharsäureketoanhydrid:

$$\begin{matrix}C_{20}H_{34}\diagup OH\\ \qquad\quad CO\\ C_{20}H_{34}\diagdown OH\end{matrix}$$

über.

7. Beim Erhitzen auf 250° liefert sie Cyklogallipharol: $C_{20}H_{35}.OH$, bezw. Cyklogallipharon: $C_{19}H_{36}CO$.

8. Derselbe Körper wird bei der trockenen Destillation des cyklogallipharsauren Calciums erhalten; nebenher entstehen Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe, wahrscheinlich Hepten bis Undeken.

9. Ebenso entsteht Cyklogallipharol beim Schmelzen der Cyklogallipharsäure mit Kaliumhydroxyd bei 300°. Als Nebenprodukte treten dabei auf Essigsäure, Oxalsäure und ein Phenol, das 1. 3. 4. (m-) Xylenol:

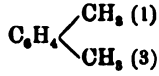
$$C_6H_3\begin{matrix}\diagup CH_3\ (1)\\ \diagdown CH_3\ (3)\\ OH\ (4)\end{matrix}.$$

10. Endlich entsteht derselbe Körper beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure mit wäßriger, 50 proz. Kalilauge im Druckrohr auf 150°.

11. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert die Cyklogallipharsäure zu Gallipharsäure: eine neue Hexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_2$ mit dem Schmelzp. 54° (deren Silbersalz die Zusammensetzung besitzt: $C_{16}H_{31}O_2Ag$), wobei als Nebenprodukte n-Buttersäure, Oxalsäure und Glycerin auftreten.

Digitized by Google

12. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert die Cyklogallipharsäure den dem 1. 3. 4. (m-) Xylenol entsprechenden Kohlenwasserstoff: das m-Xylol:



und als Nebenprodukte Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe und Naphtalin.

13. Natriumamalgam und metallisches Natrium sind ohne Einwirkung.

14. Jodwasserstoff reduziert zu einer voraussichtlich den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zugehörigen Verbindung.

15. Die Cyklogallipharsäure ist optisch inaktiv.

Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen besitzt die Cyklogallipharsäure mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit eine analoge Konstitution wie die von Knoevenagel u. A. dargestellten Cyklohexencarbonsäuren. Von diesen teilen nicht allein einige mit ihr die Färbung mit Ferrichlorid, sondern die Cyklogallipharsäure stimmt mit ihnen auch hinsichtlich ihrer allgemeinen Formel $C_nH_{2n-6}O_3$ überein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Digitized by Google

Über Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen des 1-Methyl-3-äthyl-4-jodobenzols;

von

C. Willgerodt und Louis Brandt.

Darstellung des 1-Methyl-3-äthyl-4-anilins, $C_6H_3(CH_3)^1(C_2H_5)^3(NH_2)^4$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde nach dem Verfahren von Louis[1]) gearbeitet, nach welchem molekulare Mengen von Paratoluidin und Alkohol in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels, wie Chlorzink, auf ca. 280° zu erhitzen sind. Als Autoklaven benutzten wir ein 50 cm langes, schmiedeeisernes Rohr, dessen Öffnungen durch eiserne, mit Gewinden versehene Deckel geschlossen werden konnten.

Da die Umsetzung im Rohre einen Druck von 30—40 Atmosphären hervorruft, so sind die Deckel gut abzudichten; es konnten dazu nur geglühte Kupferscheiben verwendet werden.

Zu einer Röhrenfüllung wurden je 92 g Äthylalkohol, 214 g Paratoluidin und 272 g Chhlorzink angewandt; das Gemisch wurde ungefähr 8 Stunden lang auf 280° erhitzt.

Das Öffnen der Röhren muß, da starker Druck vorhanden ist, mit Vorsicht ausgeführt werden; es entweicht dabei ein unangenehm riechendes Gas.

Der hinterbleibende Rohrinhalt besteht aus einer gelbrötlichen, homogenen Masse, die sich in heißer, konzentrierter Salzsäure vollkommen löst. Nach dem Erkalten scheidet sich aus der Lösung auf Zugabe von überschüssigem Ammoniak ein dunkelbraunes Öl ab, das mit Äther ausgeschüttelt und getrocknet wurde.

Nach dem Verjagen des Äthers wurde das Öl der fraktionierten Destillation unterworfen.

Der Vorlauf, welcher von ca. 190°—215° überging, ent-

[1]) Ber. 15, 115.

Digitized by Google

hielt zum größten Teil unverändertes p-Toluidin; der darauf folgende, bei 215°—230° siedende Teil bestand der Hauptsache nach aus 1-Methyl-3-äthyl-4-anilin, während die über 230° übergehende Fraktion wohl aus mehrfach alkylierten Basen bestehen dürfte. Eine nochmalige Destillation der zweiten Fraktion ergab, daß das 1-Methyl-3-äthyl-4-anilin zwischen 218°—220° übergeht.

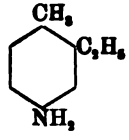
Wegen der Unbeständigkeit der freien Base wurde dieselbe in ihr schwefelsaures Salz übergeführt, um dieses später weiter zu verarbeiten.

Zu diesem Zwecke wurden gleiche Mengen Alkohol und Wasser gemischt, verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt und in diese Lösung die ölige Base eingetragen. Beim Stehenlassen kristallisierte das Salz in großen, schönen Blättchen aus, welche abfiltriert und getrocknet wurden. Das Filtrat wurde dann nahezu zur Trockne verdampft, wobei noch ein Teil des Salzes auskristallisierte. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 241°.

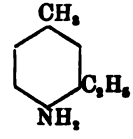
	Berechnet für $[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)NH_2]_2H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4	26,63	26,48 %.

Da die Konstitution des von uns dargestellten Methyl-äthyl-anilins noch nicht bekannt war, so mußte festgestellt werden, ob die Äthylgruppe in Ortho- oder Metastellung zur Methylgruppe steht, ob also der Verbindung die erste oder zweite der folgenden Formeln zukommt:

1.



2.



Stellungsnachweis für die in das Methylanilin eingeführte Äthylgruppe.

Durch Entfernung der Amidogruppe und Oxydation des Methyl-äthyl-benzols mußte entweder Ortho- oder Isophtalsäure erhalten werden.

Um die Amidogruppe zu eliminieren, wurde folgendermaßen verfahren:

Digitized by Google

18 g Methyl-äthyl-anilin wurden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert.

Das Diazosulfat wurde dann in absoluten Alkohol gegossen und die Mischung auf dem Wasserbad erwärmt. Hierbei entwichen zahlreiche Blasen von Stickstoff, und bald war auch der Aldehydgeruch wahrnehmbar. Nach dem Verjagen des Stickstoffs wurde der größte Teil des Alkohols verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Nachdem die Schwefelsäure mit Alkalilauge neutralisiert worden war, wurde mit Wasserdämpfen destilliert, wobei ein weißgelbes Öl überging, welches mit Äther ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet, und nach dem Verjagen des Äthers, fraktioniert destilliert wurde. Bei 160° ging ein rötliches Öl über, welches der Oxydation unterworfen wurde.

In einem mit Rückflußkühler verbundenen Kölbchen wurde das Öl mit einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 und 2 Vol. Wasser 2 Tage lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, um ihr die entstandene Toluylsäure zu entziehen. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb eine schmierige Masse, die mit Wasser und Natronlauge behandelt wurde. Aus der dadurch entstandenen Lösung schied sich auf Zusatz von Salzsäure eine gelbe, mit Öl durchtränkte Masse ab, die beim Stehen über Nacht ganz kristallinisch wurde. Nach dem Abfiltrieren wurden die Kristalle mit etwas Wasser nachgewaschen, um sie von anhaftender Salzsäure zu befreien.

Die weitere Oxydation geschah mit Kaliumpermanganat, indem die Kristalle in Natronlauge gelöst und auf dem Wasserbade unter allmählichem Zusatz von Kaliumpermanganat erwärmt wurden.

Anfangs verschwindet die violette Färbung des Permanganats, indem sich Braunstein abscheidet. Die Oxydation der organischen Verbindung ist aber erst dann beendet, wenn die violette Färbung der Lösung nach einstündigem Erwärmen nicht mehr verschwindet. Man setzt alsdann etwas Alkohol zu dem Reaktionsgemisch, um das überschüssige Permanganat zu reduzieren, filtriert vom abgeschiedenen Braunstein ab und fällt aus dem Filtrate die Dicarbonsäure mit Salzsäure aus.

Digitized by Google

Beim Stehenlassen der angesäuerten Lösung schieden sich feine, weiße Kristalle ab, welche abfiltriert und getrocknet wurden. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, sublimierten die Kristalle über 300°, ohne zu schmelzen.

Eine andere Probe, in heißem Wasser gelöst, schied beim Stehen kleine Nadeln aus. Der organische Charakter der Substanz wurde dadurch erkannt, daß sie beim Erhitzen auf einem Platinblech mit rußender Flamme verbrannte.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß in der erhaltenen Säure die Isophtalsäure vorliegt. Dadurch ist mit Sicherheit nachgewiesen, daß die Äthylgruppe zur Methylgruppe in Metastellung steht, daß also dem von uns dargestellten Methyl-äthyl-amidobenzol die Konstitutionsformel $C_6H_3(CH_3)^1(C_2H_5)^3(NH_2)^4$ zukommt.

Darstellung des 1-Methyl-3-äthyl-4-jodbenzols, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)J$.

50 g Ausgangsmaterial wurden in salzsaurer Lösung unter starker Kühlung allmählich mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt.

Die klare, rötliche Lösung des Diazokörpers wurde dann allmählich zu einer wäßrigen Jodkaliumlösung gegossen, wobei unter lebhafter Stickstoffentwicklung das Methyl-äthyl-jodbenzol sich ausschied.

Nachdem das Reaktionsgemisch einige Stunden lang gestanden hatte, wurde es auf dem Dampfbade so lange erwärmt, bis sich keine Stickstoffentwicklung mehr zeigte. Schließlich wurde die Lösung alkalisch gemacht, und der Jodkörper mit Wasserdampf übergetrieben. Dabei ging ein hellgelbes Öl über, welches mit Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers über einem Stückchen Natriumhydroxyd fraktioniert wurde.

Zwischen 222°—225° ging ein helles Öl über, welches sich aber rasch dunkel färbte. Beim Abkühlen kristallisierte das Methyl-äthyl-jodbenzol zum großen Teil aus, worauf die Kristalle von dem anhängenden Öl abfiltriert wurden. Der Jodkörper, auf Ton getrocknet, bildet silberweiße, glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt genau bei 34° liegt.

Während des Winters hielt sich das Jodid im festen Zu-

Digitized by Google

stande sehr gut, aber bei Eintritt der warmen Jahreszeit schmolz es zu einer gelben Flüssigkeit, welche an kälteren Tagen wieder in gelbe, unscheinbare Kristalle überging.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)J$:	Gefunden:
J	51,62	51,75 %.

A. Jodoso- und Jodverbindungen.

1-Methyl-3-äthyl-phenyl-4-jodidchlorid, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)JCl_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1-Methyl-3-äthyl-4-jodbenzol in wenig Eisessig gelöst und in die gekühlte Lösung trockenes Chlorgas geleitet. Schon nach kurzer Zeit schied sich das Jodidchlorid in gelben, dicken Krusten ab. Nach Sättigung der Lösung mit Chlor wurde das Ganze in das Fünffache seines Volumens Ligroïn gegossen. Die so erhaltene hellgelbe, aus kurzen, dicken Nadeln bestehende Masse wurde auf Ton rasch getrocknet und dann sofort analysiert.

Zur Bestimmung des aktiven Chlors wurde das Jodidchlorid in Eisessig gelöst, Jodkalium zur Lösung gesetzt und das abgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung titriert.

	Ber. für $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)JCl_2$:	Gefunden:
Cl	22,39	22,18 %.

Aus Eisessig kristallisiert das Jodidchlorid in langen, feinen, bei 108° schmelzenden Nadeln, welche wie das Rohprodukt schon nach 2 Tagen zu einer gelben Flüssigkeit zerfließen.

1-Methl-3-äthyl-4-jodosobenzol, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)JO$.

Beim innigen Verreiben des Jodidchlorids mit Natronlauge verschwindet schon nach kurzer Zeit die gelbe Farbe desselben und geht in eine weißgelbliche über. Der entstandene Brei wird noch einige Stunden unter Zugabe von etwas Wasser mit der Turbine gerührt, nach beendigter Reaktion abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen auf Ton wird das 1-Methyl-3-äthyl-4-jodosobenzol in einem Soxhletschen Extraktionsapparate mit absolutem Äther eine halbe Stunde lang behandelt, um es von dem nebenbei entstandenen

Digitized by Google

Jodkörper zu befreien. Ein auf solche Weise gereinigtes Präparat wurde zur Analyse verwandt.

	Ber. für $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)JO$:	Gefunden:
O	6,11	6,23 %.

Bei 209° explodiert das 1-Methyl-3-äthyl-4-jodosobenzol.

In dem alkalischen Filtrate wurde mit schwefliger Säure nur eine Trübung erzielt, woraus hervorgeht, daß nur eine geringe Menge von Jodiniumchlorid als Nebenprodukt entstanden sein konnte.

Essigsaures 1-Methyl-3-äthyl-4-jodosobenzol, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)J(O_2C.CH_3)_2$.

Durch Auflösen von 1-Methyl-3-äthyl-4-jodosobenzol in wenig kaltem Eisessig und Verdunstenlassen der Lösung erhält man durchsichtige helle Prismen. Die Analyse derselben wurde in analoger Weise wie beim Jodidchlorid ausgeführt.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}JO$:	Gefunden:
O	4,39	4,28 %.

Basisch schwefelsaures 1-Methyl-3-äthyl-4-jodosobenzol, $[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)J-OH]_2O_4S$.

Verreibt man die Jodosoverbindung in einem Mörser mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure, so verändert sich das amorphe 1-Methyl-3-äthyl-4-jodosobenzol vollständig. Die weiße Base wird gelblich, zähflüssig und löst sich dann zum großen Teil auf. Nach einigen Stunden bilden sich aus dem nicht gelösten Teile Öltröpfchen, welche, wenn sie in einen Exsiccator gebracht werden, am folgenden Tage anfangen zu kristallisieren. Nach zwei Tagen war die ganze Masse fest und in Prismen kristallisiert.

Da sich das Sulfat bald zersetzt, so wurde die Analyse mit frisch bereitetem Salz ausgeführt.

Um die gravimetrische Schwefelsäurebestimmung auszuführen, wurde eine abgewogene Menge des Salzes in heiße, verdünnte Salzsäure eingetragen, und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

	Berechnet für $C_{18}H_{24}J_2SO_6$:	Gefunden:
SO_4	15,43	15,36 %.

Digitized by Google

1-Methyl-3-äthyl-4-jodobenzol, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)JO_2$.

Zur Darstellung von Jodoverbindungen gibt es drei Methoden. Nach Willgerodt entstehen sie: 1. durch Kochen von Jodosoverbindungen mit Wasser [1]), 2. durch Behandeln der Jodidchloride mit unterchlorigsaurem Natrium [2]).

3. Nach Bamberger und Hill gewinnt man sie auch durch Behandeln der aromatischen Jodverbindungen mit Caros Reagens [3]).

Die besten Ausbeuten lieferte das zweite Verfahren, während das von Bamberger und Hill angewandte resultatlos war.

Nach Darstellungsweise 1 wurden 5 g Jodosoverbindung mit Wasser erhitzt; es wurden dabei durch direktes Auskristallisieren aus der wäßrigen Lösung und durch Konzentrieren der erhaltenen Mutterlauge ungefähr 2 g Jodoverbindung in weißen Blättchen, deren Explosionsp. bei 229° liegt, erhalten.

Bei Anwendung der zweiten Methode wurden 5 g des Jodidchlorids mit einer Natriumhypochloritlösung verrieben und das Gemisch noch einen Tag lang mittelst einer Turbine verrührt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurden 4 g reinweißes 1-Methyl-3-äthyl-4-jodobenzol, welches den obigen Explosionspunkt zeigte, gewonnen.

Um eine Natriumhypochloritlösung zu erhalten, behandelte ich gesättigte Chlorkalklösung so lange mit Soda, bis kein kohlensaurer Kalk mehr ausfiel. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung dann zur Oxydation des Jodidchlorids angewandt.

Auch hier wurde eine Titration analog wie beim Jodidchlorid ausgeführt.

	Ber. für $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)JO_2$:	Gefunden:
O	11,51	11,45 %.

[1]) Ber. 26, 358. [2]) Das. 29, 1570.
[3]) Das. 38, 534.

Digitized by Google

B) Jodiniumverbindungen.

I.

Di-1-methyl-3-äthyl-phenyl-4-jodiniumhydroxyd und dessen Salze.

1. Di-1-methyl-3-äthyl-phenyl-4-jodiniumhydroxyd, $[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]_2J.OH$.

Die Darstellung dieser Verbindung geschah nach dem Verfahren von V. Meyer und C. Hartmann, indem äquimolekulare Mengen der Jodoso- und Jodoverbindung mit der berechneten Menge frisch dargestellten Silberoxyds in einem Stutzen mittelst Turbine verrührt wurden. Die Umsetzung ging ziemlich langsam von statten und nahm 1—2 Tage in Anspruch. Abfiltriert, wurde eine alkalisch reagierende Basenlösung erhalten, welche einen charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch zeigte. Durch Zusatz von chlor-, brom- und jodwasserstoffsauren Salzen entstehen die entsprechenden Jodiniumhaloïde.

2. Das Jodid, $[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]_2J.J$.

Das Jodid wurde aus der Basenlösung mittels konzentrierter Jodkaliumlösung als gelbe, amorphe Substanz gefällt, welche sich jedoch nach kurzer Zeit zersetzte und als Öl auf der Flüssigkeit schwamm. Später wurde das Jodid unter Kühlung gefällt und in der Weise filtriert, daß der Trichter mit Eis umgeben wurde.

Der Niederschlag wurde mit etwas Äther übergossen, um ihn von etwa noch anhaftendem Wasser zu befreien. Auf gebrannten Ton gebracht, zersetzte er sich sofort und wurde von dem Ton aufgesogen. Unter diesen Umständen konnte weder eine Analyse, noch eine Schmelzpunktsbestimmung von dem Jodid ausgeführt werden.

3. Das Bromid, $[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]_2J.Br$.

Auf Zusatz von konzentrierter Bromkaliumlösung zur Base fiel das Bromid weiß aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf einem Tonteller schmolz das Salz bei 162°.

Eine Bestimmung des als Säurerest gebundenen Broms

Digitized by Google

durch Fällen mit Silbernitrat in mit Salpetersäure angesäuerter wäßriger Lösung ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $[C_9H_{11}]_2JBr$:	Gefunden:
Br	17,97	17,79 %.

4. Das Chlorid, $[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]_2J.Cl$

Dieses Salz fiel auf Zusatz von Salzsäure zur Basenlösung weiß aus. Beim Aufbewahren ging die Farbe ins Grünliche über. Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei 120°. Beim Liegen an der Luft zersetzt sich das Salz. Eine Säurerestbestimmung wurde wie beim Bromid ausgeführt.

	Berechnet für $[C_9H_{11}]_2JCl$:	Gefunden:
Cl	8,86	8,72 %.

5. Das Quecksilberdoppelsalz, $[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]_2JCl, HgCl_2$.

Wird die Basenlösung mit konzentrierter salzsaurer Quecksilberchloridlösung versetzt, so fällt das Doppelsalz schön weiß aus. Aus Alkohol kristallisiert es in wasserhellen Täfelchen, die jedoch bald mißfarbig werden. Der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes liegt bei 197°.

Die Quecksilberbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß eine abgewogene Menge im zugeschmolzenen Rohr mit rauchender Salpetersäure einige Stunden lang auf ca. 300° erhitzt wurde. Nach beendigter Reaktion wurde der Röhreninhalt mit Salzsäure auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit etwas verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung das Quecksilbersulfid gefällt. Letzteres wurde auf einem gewogenen Filter gut ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen.

	Ber. für $[C_9H_{11}]_2JCl, HgCl_2$:	Gefunden:
Hg	29,78	29,54 %.

6. Das Platindoppelsalz,

$$\left[\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\\C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}\!\!>\!J.Cl\right]_2, PtCl_4.$$

Beim Versetzen der Basenlösung mit Platinchloridlösung fällt das orangegelb gefärbte Platindoppelsalz aus, das beim

Digitized by Google

Trocknen auf einem Tonteller etwas dunkler wurde. Dieses Salz fängt an bei 120° zusammenzuschrumpfen; bei 166° schmilzt es unter Zersetzung.

	Ber. für $[(C_9H_{11})_2JCl_2)]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	17,13	16,98 %

Das Nitrat und das Pyrochromat der Base konnten nicht in reinem Zustande erhalten werden.

II.

Monojod-di-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodinium-hydroxyd und dessen Salze.

1. Monojod-di-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodinium-hydroxyd,

$$J,C_6H_2(CH_3)(C_2H_5)\rangle J.OH.$$
$$C_6H_2(CH_3)(C_2H_5)\rangle$$

Diese Verbindung wurde nach der Methode von V. Meyer und C. Hartmann[1]) dargestellt. Zu diesem Zwecke wurden 10 g 1-Methyl-3-äthyl-4-jodosobenzol allmählich unter guter Kühlung in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung durch Eintragen von Eisstückchen verdünnt. Die so erhaltene dunkelgelbe Flüssigkeit, in der das schwefelsaure Salz der Base gelöst ist, wurde von dem abgeschiedenen Harze abfiltriert, und das Filtrat teils zur Herstellung der Salze, teils zur Darstellung der freien Base verwendet.

Um letztere zu erhalten, wurde die Sulfatlösung mit Jodkalium behandelt und das entstandene unlösliche Jodid mit frisch bereitetem, feuchtem Silberoxyd verrieben, wodurch eine stark alkalisch reagirende, wäßrige Basenlösung erhalten wird. Aus ihr konnte jedoch die Base durch Verdunstenlassen der Flüssigkeit über Ätznatron nicht in festem Zustande erhalten werden.

2. Das Jodid,

$$J.C_6H_2(CH_3)(C_2H_5)\rangle J.J,$$
$$C_6H_2(CH_3)(C_2H_5)\rangle$$

fällt beim Behandeln der Sulfatlösung mit Jodkalium als schwach gelb gefärbter, amorpher Niederschlag aus, welcher

[1]) Ber. 27, 426.

Digitized by Google

beim Trocknen auf Ton sich dunkler färbt. Beim Versuch, das Jodid in der Mutterlauge durch Erwärmen zu lösen und umzukristallisieren, zersetzte es sich. Bei 145° schmilzt das Präparat unter Zersetzung.

Die Analyse wurde nach Carius ausgeführt.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}J_3$:	Gefunden:
J	61,65	61,76 %.

3. Das Bromid,

$$J.C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\diagdown\!\diagup J.Br,$$
$$C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\diagup\!\diagdown$$

fällt aus der Sulfatlösung auf Zugabe vom Bromkalium weiß und amorph aus. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen sintert es bei 96° zusammen und schmilzt bei 151° zu einer dunklen Flüssigkeit.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}J_2Br$:	Gefunden:
Br	14,01	13,90 %.

4. Das Pyrochromat entsteht durch Hinzufügen von konzentrierter Kaliumbichromatlösung zur Sulfatlösung als orangegelber Niederschlag, der sich zusammenballt. Während des Trocknens im Exsikkator verschwand die schöne Farbe und ging in Braun über. Am zweiten Tage war das Präparat schwarz geworden. Auch dieses Chromat zersetzt sich, wenn man es durch vorsichtiges Erwärmen in der Mutterlauge zu lösen und umzukristallisieren sucht. Ein noch nicht vollständig getrocknetes Präparat schmolz bei 76°.

5. Das Chlorid,

$$J.C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\diagdown\!\diagup J.Cl.$$
$$C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\diagup\!\diagdown$$

Dieses Salz wird analog den vorhergehenden Präparaten gewonnen, wenn die Sulfatlösung mit konzentrierter Kochsalzlösung behandelt wird. Es bildet ein weißes, amorphes Pulver, das bei 157° unter Zersetzung schmilzt.

Digitized by Google

6. Das Platindoppelsalz,

$$\left[\begin{matrix}J.C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\\ C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}\right>J.Cl\Big]_2, PtCl_4,$$

wird beim Behandeln der Basenlösung mit Platinchlorid in Form eines gelben Pulvers erhalten.

Bei 85° fängt das Salz an zusammenzuschrumpfen, bei 173° ist es vollständig geschmolzen.

	Ber. für $[C_{18}H_{21}J_2Cl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	14,02	13,86 %.

III.

o-Tolyl-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodiniumhydroxyd und dessen Salze.

1. o-Tolyl-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodiniumhydroxyd,

$$\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\\ C_6H_4(CH_3)\end{matrix}\Big>J.OH.$$

Zur Darstellung dieser Base wurden molekulare Mengen o-Jodotoluol und 1-Methyl-3-äthyl-4-jodosobenzol mit frisch dargestelltem, feuchtem Silberoxyd verrieben. Das Gemisch wurde dann nach einiger Zeit etwas erwärmt und die Lösung vom Rückstand abfiltriert. Die Basenlösung sah schwach rosa gefärbt aus, hatte einen charakteristischen Geruch und zeigte alkalische Reaktion.

2. Das Jodid,

$$\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\\ C_6H_4(CH_3)\end{matrix}\Big>J.J.$$

Wird die Basenlösung mit Jodkalium behandelt, so scheidet sich sofort das Salz als schwachgelb gefärbtes, amorphes Pulver ab. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, bräunt sich das Präparat und schmilzt dann bei 168°.

Die Analyse wurde nach Carius ausgeführt.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}J_2$:	Gefunden:
J	54,74	54,89 %.

Digitized by Google

3. Das Bromid,

$$\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)(C_2H_5) \\ C_6H_4(CH_3) \end{matrix}\Big\rangle J.Br.$$

Durch Versetzung der Jodiniumhydroxydlösung mit Bromkalium wird das Jodiniumbromid in Form eines weißen, amorphen Niederschlages erhalten, der abfiltriert und getrocknet wurde.

Beim Erhitzen färbt sich das Salz dunkel und schmilzt dann bei 175°.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}JBr$:	Gefunden:
Br + J	49,64	49,33 %.

4. Das Chlorid,

$$\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)(C_2H_5) \\ C_6H_4(CH_3) \end{matrix}\Big\rangle J.Cl.$$

Eine reichliche Abscheidung eines weißen, amorphen Pulvers wurde durch Zugabe von konzentrierter Kochsalzlösung zur Basenlösung erzielt.

Auch diese Substanz bräunt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen und schmilzt dann bei 177°.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}JCl$:	Gefunden:
Cl + J	43,62	43,88 %.

5. Das Platindoppelsalz,

$$\left[\begin{matrix} C_6H_3(CH)_3(C_2H_5) \\ C_6H_4(CH_3)\text{———} \end{matrix}\Big\rangle JCl\right]_2 PtCl_4.$$

Dieses Doppelsalz scheidet sich auf Zugabe von Platinchloridlösung zur Basenlösung als orangefarbenes Pulver ab. Unter Zusammenschrumpfen und Dunkelwerden schmilzt es bei 176°.

	Berechnet für $[C_{16}H_{18}JCl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pl	18,02	18,18 %.

6. Das Pyrochromat entsteht als ein schön orangeroter Niederschlag beim Versetzen der Basenlösung mit konzentrierter Kaliumbichromatlösung in der Kälte. Das Salz

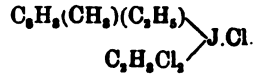
Digitized by Google

schmilzt beim Trocknen auf Ton und wird dann vom letzteren aufgesogen.

IV.

Salze der Dichloräthyl-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodiniumbase.

1. Dichloräthyl-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodiniumchlorid,



Um dieses Salz, welches das Ausgangsmaterial für die folgenden Präparate bildet, zu erhalten, wurde das Verfahren von Willgerodt[1]) angewandt. Je 10 g 1-Methyl-3-äthylphenyl-4-jodidchlorid und Acetylensilber-Silberchlorid wurden unter Wasser in einem Mörser miteinander verrieben und darauf noch einige Stunden lang mit der Turbine verrührt.

Darauf wurde die Flüssigkeit, in welcher sich das salzsaure Salz der Base befindet, abfiltriert.

Das erforderliche Acetylen war aus Calciumcarbid dargestellt und in eine ammoniakalische Silberchloridlösung geleitet. Der entstandene weiße Niederschlag wurde gut ausgewaschen und dann feucht mit dem Jodidchlorid verrieben.

Beim Verdunsten der Jodiniumchloridlösung auf dem Wasserbade zersetzte sich das Chlorid; es wurde aber in kurzen, gelben Kristallen durch freiwillige Verdunstung der Lösung erhalten.

Auf Zusatz von konzentrierter Kochsalzlösung zur Chloridlösung schied sich das Salz als weißes, amorphes Pulver ab. Es schmilzt unter Zersetzung bei 171°.

Bei der Bestimmung des als Säurerest gebundenen Chlors wurde folgendes Resultat erhalten:

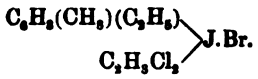
	Berechnet für $C_{11}H_{14}Cl_2J$:	Gefunden:
Cl	9,35	9,17 %.

---

[1]) Ber. 28, 2107.

Digitized by Google

2. Das Bromid,

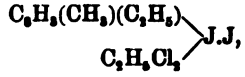


Wird die Lösung des Jodiniumchlorids mit konzentrierter Bromkaliumlösung versetzt, so fällt das Bromid als weißes, amorphes Pulver aus, das bei 150° unter Zersetzung schmilzt.

Gesamthalogenbestimmung nach Carius:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}Cl_2JBr$:	Gefunden:
Br + J + Cl	65,56	65,33 %.

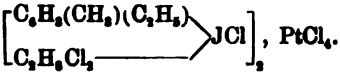
3. Das Jodid,



fällt amorph und gelb aus der gekühlten Jodiniumchloridlösung auf Zusatz von Jodkalium aus.

Das Salz ist sehr unbeständig und zerfließt schon nach kurzer Zeit. Der Schmelzpunkt eines unvollständig getrockneten Präparates lag bei 96°.

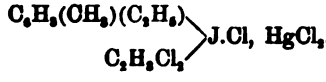
4. Das Platindoppelsalz,



Alkoholische Platinchloridlösung bewirkt in der Lösung des Jodiniumchlorids einen orangegelben Niederschlag, welcher im Schmelzpunktröhrchen bei 81° anfängt zusammenzuschrumpfen und bei 132° schmilzt.

	Berechnet für $[C_{11}H_{14}Cl_2J]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	17,79	17,58 %.

5. Das Quecksilberdoppelsalz,



Konzentrierte salzsaure Merkurichloridlösung erzeugte in der Lösung des Jodiniumchlorids eine gelblichweiße

Digitized by Google

Fällung des Doppelsalzes, dessen Schmelzpunkt bei 121° liegt.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}Cl_2JHg$:	Gefunden:
Hg	30,74	30,59 %.

6. Das Pyrochromat.

Gibt man zu der Chloridlösung unter Kühlung konzentrierte Kaliumbichromatlösung, so scheidet sich das Pyrochromat in gelben, großen Flocken ab, welche jedoch beim Trocknen auf Ton in eine zähe Masse übergehen.

Freiburg i. Br., den 9. April 1904.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Über die Spaltungsprodukte des symmetrischen Dinitrobenzoylacetessigesters;

von

Ludwig Berend und Fritz Heymann.[1])

Zu den fruchtbarsten Darstellungsmethoden von komplizierteren Ketonen, Diketonen, Ketonsäureestern und Säuren gehören ohne Zweifel die Spaltungen von Körpern, die an die Methylengruppe CH_2 zwei negative Reste angelagert enthalten. Namentlich haben zwei von diesen Verbindungen, der Malonester und der Acetessigester, eine hervorragende Bedeutung für synthetische Zwecke erlangt.

Indem man beim Malonester die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Alkyle ersetzt, erhält man zunächst die Homologen des Esters, aus denen durch Verseifung die entsprechenden zweibasischen Säuren entstehen. Diese alkylierten Malonsäuren teilen mit ihrer Muttersubstanz die Eigenschaft, durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt die eine Kohlensäuregruppe abzuspalten und somit in einbasische Säuren überzugehen. Die Reaktion verläuft demnach in folgenden Phasen:

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CRR \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CRR \\ | \\ CO.OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CHRR. \end{array}$$

Weit umfangreicher und veränderungsfähiger sind die Synthesen, die sich aus den Spaltungen des Acetessigesters ergeben. Zunächst lassen sich hier nicht nur durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Natriumverbindung die Homologen des Esters darstellen, sondern es gelingt auch leicht und zumal nach der von Claisen beschriebenen Methode der

[1]) L. Berend u. F. Heymann, dies. Journ. [2] 65, 290.

Digitized by Google

fraktionierten Acylierung[1]) mit vorzüglicher Ausbeute jedwedes Säureradikal, welches nicht durch eine gewisse Atomgruppierung zu stark negativ[2]) ist, in den Ketonsäureester einführen; und dann hat es sich bis jetzt auch noch immer bestätigt gefunden, daß die für den Acetessigester charakteristische Eigenschaft der doppelten Spaltbarkeit in gleicher Weise seinen alkylierten und monoacylierten Derivaten zukommt.

Die Ketonspaltung des acylierten Acetessigesters ist zuerst von Bonné[3]) und später eingehend von E. Fischer[4]) untersucht worden. Kocht man Benzoylacetessigester mit der vierfachen Menge von 25 prozent. Schwefelsäure längere Zeit am Rückflußkühler, so zerfällt der Ester in Kohlensäure, Alkohol, Essigsäure, Acetophenon, und in kleineren Mengen entstehen dabei noch Benzoësäure und Benzoylaceton, dessen Bildung von Bonné allerdings übersehen worden war.

Die Säurespaltung von acylierten Diketonsäureestern wurde zum erstenmal von James[5]) beobachtet, als er bei längerer Einwirkung einer verdünnten alkalischen Lösung auf Diacetessigester die Zersetzung des Körpers in Essigsäure und Acetessigester feststellte. Der weitere Ausbau dieser Spaltungsmethode wurde von Claisen und Haase[6]) ausgeführt. Löst man Benzyolacetessigester in 8—10 prozent. wäßrigem Ammoniak, so findet zunächst eine klare Auflösung statt, nach kurzer Zeit scheidet sich unter spontaner schwacher Wärmeentwicklung ein Öl ab, das aus fast reinem Benzoylessigester besteht.

In ähnlicher Weise wie beim Benzoylessigester haben sich diese beiden Spaltungen auch bei anderen Verbindungen des Acetessigesters mit aromatischen Säureradikalen, z. B. dem Cinnamyl-[7]) und o-Nitrocinnamyl-[8]), beim α- und β-Naphtoyl-

[1]) Ann. Chem. 291, 65.

[2]) Es ist bis jetzt nicht gelungen, durch Einwirkung des Chlorids der 2,4-Dinitrobenzoësäure auf Natracetessigester den 2,4-Dinitrobenzoylacetessigester darzustellen.

[3]) Ann. Chem. 187, 1.

[4]) Ber. 16, 93 u. 2239; 18, 2131.

[5]) Ann. Chem. 226, 215. [6]) Das. 291, 70.

[7]) Grevel, Dissertation. Kiel 1901.

[8]) Fischer u. Kusel, Ber. 16, 93.

Digitized by Google

essigester[1]) durchführen lassen. Auch bei einfach substituierten Benzoylderivaten des Acetessigesters ist die Möglichkeit einer zweifachen Verseifung durch zahlreiche Versuche[2]) bereits festgestellt worden.

In der vorliegenden Arbeit haben wir es uns zur Aufgabe gemacht, diese von E. Fischer und L. Claisen beschriebenen Methoden auch an einem mehrfach substituierten Benzoylacetessigester, dem symetrischen (s) oder 1. 3. 5.-Dinitrobenzoylacetessigester zu erproben. Wir erhielten diesen Körper mit einer der Theorie fast entsprechenden Ausbeute durch Einwirkung des Chlorids der 1. 3. 5.-Dinitrobenzoësäure auf Natracetessigsäure.

Der Reaktionsverlauf entspricht den folgenden Gleichungen:

$$(NO_2)_2C_6H_3-CO\diagdown\diagup CH-COOC_2H_5 + H_2O =$$
$$CH_3-CO$$

$$(NO_2)_2C_6H_3-CO\diagdown\diagup CH_2 + CO_2 + C_2H_5OH$$
$$CH_3-CO$$

und:

$$(NO_2)C_6H_3-CO\diagdown\diagup CH_2 + H_2O =$$
$$CH_3-CO$$

$$(NO_2)_2CH_3-CO-CH_3 + CH_3COOH.$$

Die Säurespaltung des s-Dinitrobenzoylacetessigesters wurde in der Weise ausgeführt, daß der feingepulverte Körper unter Rühren mit der Turbine in die fünfzehnfache Menge zehnprozent. alkoholischen Ammoniaks eingetragen und die Lösung allmählich bis auf 40° auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wobei bald ein ziegelroter, teils flockiger, teils gut kristallinischer Körper sich ausschied, der nach zwölfstündigem Stehen an einem kühlen Ort abgesaugt wurde und aus einem Gemenge von reinem Dinitrobenzoylessigester, dem Ammoniumsalz des Esters und aus s-Dinitrobenzamid bestand. Hier war die Verseifung nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$(NO_2)_2C_6H_3-CO\diagdown\diagup CH-COOC_2H_5 + NH_4OH =$$
$$CH_3-CO$$

[1]) Weiss, Dissertation. Kiel 1902.

[2]) Gevekoth, Ann. Chem. 221, 334; Ber. 15, 2084; Kedesdy, Dissert., Kiel 1900, Bülow u. Hailer, Ber. 35, 931.

Digitized by Google

$(NO_2)_2C_6H_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 + CH_3COONH_4$ und:
$(NO_2)_2C_6H_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 + NH_4OH =$
$(NO_2)_2C_6H_3-CO-NH_2 + CH_3-COOH + C_2H_5OH.$

Durch die alkalische Flüssigkeit wird mithin der s-Dinitrobenzoylacetessigester noch energischer zerlegt als durch die Schwefelsäure. Denn während durch diese die Acetyl- und Carboxäthylgruppe abgespalten werden, bewirkt das Ammoniak die Abspaltung des Säureradikals vom Ester und zerlegt diesen selbst in zwei Essigsäuremoleküle und ein Alkoholmolekül.

Von den durch diese zweierlei Spaltungen erhaltenen vier Körpern, dem s-Dinitroacetophenon, s-Dinitrobenzoylaceton, s-Dinitrobenzoylessigester und dem s-Dinitrobezamid sind das Monoketon und das Amid als weitergehende oder sekundäre Spaltungsprodukte aufzufassen. Für diese Ansicht spricht namentlich, daß sich sowohl durch Verseifung des Diketons das Acetophenon, als auch durch die Verseifung des Ketonsäureesters das Amid leicht gewinnen lassen. Ferner zeigen auch manche Verbindungen des Acetessigesters mit anderen aromatischen Säureradikalen, z. B. mit dem Cinnamyl-, dem α- und β-Naphtoylrest bei den unter völlig gleichen Bedingungen ausgeführten Ketonspaltungen viel weniger Neigung, ein dem Acetophenon analog zusammengesetztes Monoketon zu bilden, als das weit unbeständigere, dem Benzoylaceton analoge Doppelketon. Es ist hierbei sehr interessant, daß beim Kochen des Cinnamylacetessigesters mit verdünnter Schwefelsäure vorwiegend Cinnamylaceton entsteht, und ein Monoketon nicht oder doch nur in nicht erwähnenswerten Mengen erhalten wird[1]). Bei der Spaltung des o-Nitrocinnamylacetessigesters dagegen erhielten E. Fischer und H. Kuzel glatt und, wie aus ihren Ausführungen hervorgeht[2]), als Hauptprodukt das o-Nitrocinnamylmethylketon, während die Bildung des außerdem entstandenen o-Nitrocinnamylacetons ausdrücklich als eine intermediäre bezeichnet wird. Der mehr oder weniger negative Charakter der an dem Acetessigester angelagerten Säureradikale scheint mithin auf das Ergebnis der Spaltung einen nicht unwesentlichen Einfluß auszuüben.

[1]) Grevel, Dissertation. Kiel 1901, S. 41.
[2]) Ber. 16, 33.

Digitized by Google

Die Untersuchung und Charakterisierung der Spaltungsprodukte erstreckte sich auf das Mono- und Diketon und den Säureester, während das Säureamid durch seinen Schmelzpunkt, seine Löslichkeitsverhältnisse und eine Stickstoffbestimmung mit dem bereits von Voit[1]) beschriebenen Körper identifiziert wurde. Das Amid war von ihm durch mehrtägige Digestion des s-Dinitrobenzoylsäureäthylesters mit alkoholischem Ammoniak dargestellt worden. In Übereinstimmung mit Voit fanden wir den Schmelzpunkt der Verbindung bei 183°, während ihn Muretow um sechs Grade tiefer liegend bei 177° angibt.[2]) Eine besondere Berücksichtigung wurde dem s-Dinitroacetophenon geschenkt, über das in einer kurzen Publikation einige Verbemerkungen gemacht worden sind.[3]) Während nämlich bis jetzt nur Mononitroacetophenone einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden sind[4]), ist es noch nicht versucht worden, Dinitroacetophenone direkt darzustellen. Allerdings haben in neuester Zeit H. Rupe, A. Braun und K. v. Zembruski über das o-Nitro-m-dimethylamidoacetophenon und das o-Amido-m-dimethylamidoacetophenon berichtet.[5]) Diese sind nun auch die einzigen bis jetzt bekannten Derivate, die sich von einem Dinitroacetophenon ableiten lassen.

Durch die Reduktion der beiden Nitrogruppen wurde aus dem Monoketon das s-Diamidoacetophenon und durch partielle Reduktion mittels Zinnchlorür, das in alkoholischer Salzsäure gelöst war, das s-Nitroamidoacetophenon erhalten. Das Keton wurde ferner durch sein Oxim, sein Phenylhydrazon und durch sein Kondensationsprodukt mit m-Nitrobenzaldehyd charakterisiert. Von dem s-Dinitrobenzoylaceton und dem s-Dinitrobenzoylessigester wurden Kondensationen mit Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat und Hydroxylamin ausgeführt. Die so erhaltenen Pyrazole, Pyrazolone und Isoxazolone wurden in

---

[1]) Ann. Chem. 99, 105.

[2]) Zeitschr. Chem. 1870, S. 641.

[3]) L. Berend u. F. Heymann, dies. Journ. [2] 65, 290.

[4]) Engler u. Emmerling, Ber. 8, 886; Gevekoth, Ann. Chem. 221, 334; Buchka, das. 10, 1714: Biginelli, Gaz. chim. 24, 437; Drewsen, Ann. Chem. 212, 160; Campe, Arch. Pharm. 240, 1.

[5]) Ber. 34, 3522.

Digitized by Google

ziemlich glatt verlaufender Reaktion als gut kristallisierende Substanzen erhalten. Sie scheinen die ersten Dinitrosubstituierten Vertreter ihrer Körperklassen zu sein.

Durch Einwirkung von s-Dinitrobenzoylchlorid auf das Natriumsalz des Acetylacetons stellten wir ferner noch das s-Dinitrobenzoylacetylaceton dar und versuchten von diesem Triketon durch Behandeln mit Ammoniak und fixem Alkali in wäßrigen und alkoholischen Lösungen die Acetylgruppe abzuspalten und so auch auf diesem Wege zu dem s-Dinitrobenzoylaceton und dem s-Dinitroacetophenon zu gelangen. Allein das Resultat unserer Versuche war hierbei nicht das gewünschte; denn bei der Verseifung des s-Dinitrobenzoylacetylacetons spaltete sich der aromatische Säurerest wieder ab und die freie 1. 3. 5.-Dinitrobenzoësäure wurde zurückgewonnen.

Im nachfolgenden experimentellen Teil finden sich die Versuche in der Weise angeordnet, daß zunächst die Acylierung mit dem s-Dinitrobenzoylchlorid, darauf die Säurespaltung des s-Dinitrobenzoylacetessigersters und dann seine Ketonspaltung beschrieben ist.

Aus dieser Anordnung ergibt sich für die neu dargestellten Verbindungen die nachstehende Reihenfolge:

	Verbindung	Schmelzpunkt
1.	s-Dinitrobenzoylchlorid	74°
2.	s-Dinitrobenzoylacetylaceton	158°
3.	s-Dinitrobenzoylacetessigester	88°—89°
4.	s-Dinitrobenzoylessigester	73°
5.	γ-s-Dininitrophenylisoxazolon	173°—175°
6.	1-Phenyl-3-s-Dinitrophenyl-5-Pyrazolon . .	227°
7.	s-Dinitrobenzoylaceton	121°
8.	3-s-Dinitrophenyl-5-Methylpyrazol . . .	220°
9.	1-Phenyl-3-s-Dinitrophenyl-5-Methylpyrazol	179°
10.	s-Dinitroacetophenon	82°—84°
11.	s-Dinitroacetophenonoxim	122°
12.	s-Dinitroacetophenon-Phenylhydrazon . .	212°
13.	m-Nitrobenzyliden-s-Dinitroacetophenon .	226°
14.	s-Nitroamidoacetophenon	156°—158°
15.	s-Diamidoacetophenon	133°—134°
16.	s-Diacetyldiamidoacetophenon	210°.

Sehr befremdend ist der niedrige Schmelzpunkt des s-Dinitroacetophenons (82°—84°), da das m-Mononitroacetophenon

Digitized by Google

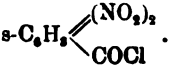
bei 80°—81° schmilzt, wie seine Darsteller angeben, mit Ausnahme allerdings von Biginelli, der den Schmelzpunkt bei 75°—76° fand und auf diese Differenz ausdrücklich hinweist[1]). Für das Oxim fanden wir sogar einen um 10° tiefer liegenden Schmelzpunkt als den der entsprechenden Mononitro-Verbindung, während die übrigen dargestellten Dinitroderivate wesentlich höher schmelzen als die korrespondierenden Mononitrokörper. Ein Phenylhydrazon des m-Mononitroacetophenons scheint nicht bekannt zu sein.

m-Mononitro-verbindungen	Schmelz-punkt	m, m-Dinitro-verbindungen	Schmelz-punkt
Keton	80°—81° (75°—76°)	—	82°—84°
Oxim	131°—132°	—	122°
Phenylhydrazon	—	—	212°
m-Nitrobenzyliden-verbindung	210°	+	226°
Reduktionsprodukt	99,5°	partiell:	156°—158°
		vollständig:	133°—134°
Acetat	128°—129°	Diacetat	210°

Experimenteller Teil.

I. Acylierung mit dem symmetrischen Dinitrobenzoylchlorid.

s-Dinitrobenzoylchlorid,



70 g reiner 1,3,5-Dinitrobenzoësäure (Präparat der Firma C. A. F. Kahlbaum) wurden in einem Destillierkolben mit 69 g Phosphorpentachlorid, einem kleinen Überschuß der berechneten Menge, gut gemischt. Nachdem die Masse unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen flüssig geworden war, wurde auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt. Das Produkt, eine klare goldgelbe Flüssigkeit, wurde

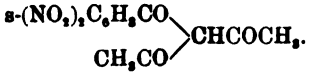
[1]) Biginelli, Gazz. 24, 438.

Digitized by Google

unter Zuhilfenahme des Vakuums auf dem Wasserbade vom Phosphoroxychlorid befreit und das zurückbleibende s-Dinitrobenzoylchlorid im Luftbade im Vakuum destilliert, wobei für ein allmähliches Anheizen Sorge zu tragen ist, um ein plötzliches Überschäumen des Kolbeninhalts zu vermeiden. Nach einem geringen Vorlauf geht das Chlorid konstant bei einem Druck von 10—12 mm bei 196° über. Bei zu hohen Temperaturen findet leicht Zersetzung unter Bildung von Stickstoffoxydgasen statt.

Das Chlorid erstarrt in der Vorlage in Form langer prismatischer Nadeln. Eine nochmalige Rektifikation ist für die Acylierung nicht mehr nötig. Die Ausbeute kommt dem Gewicht der angewandten Säure ziemlich gleich (70 g = 92 %). Aus absolutem Benzol und Äther kristallisiert der Körper in blendend weißen Nädelchen aus, die bei 74° schmelzen. Löst man ihn in der 20fachen Menge absoluten Äther, so bleibt er bei Zimmertemperatur darin in Lösung.

s-Dinitrobenzoylacetylaceton,



Die Darstellung dieses Triketons erfolgte nach der von L. Claisen und E. Haase ausgearbeiteten Methode der fraktionierten Acylierung gemäß der Gleichung:

$$C_5H_8O_2 + C_6H_3(NO_2)_2COCl + 2\,NaOC_2H_5$$
$$= (C_5H_6NaO_2)—CO—C_6H_3(NO_2)_2 + NaCl + 2\,C_2H_5OH.$$

Es wurden dementsprechend angewandt: 14,75 g Acetylaceton, 6,8 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol zu 136 ccm, und 34 g s-Dinitrobenzoylchlorid.

In einem kleinen Glasstutzen wurden zu dem Acetylaceton unter guter Kühlung und unter fortwährendem Rühren mit der Turbine die berechneten Mengen Natriumäthylatlösung und das Chlorid in fein gepulvertem Zustande in folgenden Portionen hinzugegeben:

Natriumäthylat	Chlorid
1. 68 ccm	17 g
2. 34 „	8,5 „
3. 17 „	4,3 „
4. 8,5 „	2,1 „
5. 4,25 „	1,05 „
6. 4,25 „	1,05 „.

Digitized by Google

Das dunkelrote, kompakte Reaktionsproduckt wurde bis zum anderen Tage unter der Exsikkatorglocke stehen gelassen, dann in Eiswasser gelöst und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, um den als Nebenprodukt entstehenden Äthylester der s-Dinitrobenzoësäure zu entfernen. Da dieser Körper bereits hinreichend bekannt ist[1]), wurde von einer näheren Untersuchung abgesehen.

Nachdem der Äther durch einen Luftstrom verjagt war, wurde die wäßrige Lösung bei guter Kühlung unter Rühren mit verdünnter Essigsäure übersäuert, wobei sich ein gelber Niederschlag abschied, der bis zum völligen Absitzen über Nacht stehen gelassen, dann abgesaugt, gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

Das s-Dinitrobenzoylacetylaceton kristallisiert aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle in glänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus. Auch aus Methylalkohol und Essigäther läßt es sich gut umkristallisieren. In den meisten organischen Solventien ist es leicht löslich, sehr schwer in Ligroïn. Versetzt man seine Acetonlösung mit Ligroïn, so erhält man das Triketon in schönen Nadeln von schwachgelber Farbe. Seine Lösung in verdünntem Alkohol färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid blutrot.

Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,2032 g gaben 0,3636 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.
2. 0,1838 g gaben bei 747,8 mm Druck und 12° 15,05 ccm N.

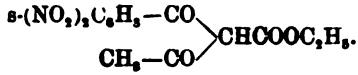
Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_7 = 294$:	Gefunden:
$C_{12} = 48,98$	48,84 %
$H_{10} = 3,40$	3,49 „
$N_2 = 9,52$	9,59 „.

Zahlreiche Versuche, von dem Triketon durch Behandlung mit Ammoniak und fixem Alkali in wäßriger und alkoholischer Lösung die Acetylgruppen abzuspalten und so das s-Dinitroacetophenon und s-Dinitrobenzoylaceton zu gewinnen, führten nicht zu dem gewünschten Resultat, da hierbei stets die freie s-Dinitrobenzoësäure zurückerhalten wurde, was wohl auf die Anhäufung negativer Gruppen zurückzuführen ist.

[1]) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. 202, 223; Voit, das. 99, 105.

Digitized by Google

s-Dinitrobenzoylacetessigester,



Dieser Ester wurde durch fraktionierte Acylierung zunächst in ganz derselben Weise wie das s-Dinitrobenzoylacetylaceton dargestellt.

Gemäß der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_3 + C_6H_3(NO_2)_2COCl + 2NaOC_2H_5$$
$$= (C_6H_9NaO_3)-CO-C_6H_3(NO_2)_2 + NaCl + 2C_2H_5OH$$

wurden 22,6 g Acetessigester, 40 g fein gepulvertes s-Dinitrobenzoylchlorid und 8 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol zu 140 ccm, in Anwendung gebracht. Der Zusatz der Äthylatlösung und des Chlorids geschah in folgenden Portionen, wobei auf Einhaltung der niedrigen Temperatur sorgfältig geachtet wurde:

	Natriumäthylat	Chlorid
1.	70 ccm	20 g
2.	35 „	10 „
3.	17,5 „	5 „
4.	8,8 „	2,5 „
5.	4,4 „	1,3 „
6.	4,3 „	1,2 „.

Nach beendigter Acylierung wurde das rotbraune flüssige Reaktionsprodukt, in dem sich Natriumchlorid und s-Dinitrobenzoësäureäthylester abgeschieden hatten, bis zum anderen Tage unter der Exsikkatorglocke stehen gelassen, dann in Eiswasser gelöst und wiederholt mit Äther ausgezogen. Nachdem der Äther durch Durchleiten eines Luftstromes an der Saugpumpe entfernt war, wurde die wäßrige Natriumsalzlösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure bei guter Kühlung und unter Rühren mittels der Turbine zersetzt.

Der freie Ester fällt hierbei zunächst in dichten Flocken aus, die sich bald zu einem tiefbraunen Harz zusammenballen, das sich am Rührer und den Gefäßwandungen absetzt. Dieses wurde mit einer geringen Menge Äther behandelt und auf dem Büchnerschen Trichter scharf abgesaugt. Es blieb eine feste weiße Masse zurück, da der Äther den noch verunreinigten Ester in der Kälte nur wenig löst, die Beimengungen aber

Digitized by Google

aufnimmt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 75% der Theorie.

Um eine bessere Ausbeute und eine wesentlich einfachere und weniger zeitraubende Darstellung zu erzielen, empfiehlt es sich, nach folgender etwas abgeänderten Methode zu verfahren. Zur Anwendung kommen hierbei 34 g Acetessigester, 12 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol zu 200 ccm, und 60 g s-Dinitrobenzoylchlorid, gelöst in 1200 ccm, absoluten Äther. Nachdem die Hälfte der Äthylatlösung (100 ccm) zu dem in einem geräumigen Glasstutzen befindlichen Acetessigester hinzugegeben ist, läßt man langsam und unter starkem Rühren mittels der Turbine 600 ccm der ätherischen Chloridlösung aus einer weiten Bürette zufließen, wobei auf die Einhaltung der niedrigen Temperatur (nicht über 10°) sorgfältig zu achten ist. Es scheidet sich hierbei sofort das Natriumsalz des s-Dinitrobenzoylacetessigesters und Natriumchlorid als hellgelber Niederschlag ab. Nach einstündigem Stehen wird mit dem sukzessiven Zusatz des Äthylats und Chlorids fortgefahren. Im ganzen werden die folgenden Portionen nach und nach hinzugegeben:

	Natriumäthylat	Chlorid
1.	100 ccm	600 ccm
2.	50 „	300 „
3.	25 „	150 „
4.	12,5 „	75 „
5.	6,25 „	37,5 „
6.	6,25 „	37,5 „.

Nach beendigter Acylierung wird das Ganze wieder verdeckt über Nacht an einem kühlen Orte stehen gelassen, dann der Äther vom Niederschlag größtenteils abgegossen und dieser scharf abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Nach dem Trocknen im evakuierten Exsikkator über Paraffin wird die Masse fein gepulvert und in nicht zu viel eiskaltem Wasser gelöst.

Zur Zersetzung des Natriumsalzes fügt man zu der Flüssigkeit langsam und unter Kühlung verdünnte Schwefelsäure hinzu, wobei zunächst ein weißer amorpher Niederschlag ausfällt, der sich bald zu festen Klumpen zusammenballt. Das Ende der Umsetzung ist an einem Farbenumschlag wahrnehmbar. Die Weiterbehandlung geschieht wie beim ersten Ver-

Digitized by Google

fahren. Aus 60 g Chlorid werden so durchschnittlich 70 g reiner Substanz gewonnen (84%).

Der Diacylessigester hat einen an Lakritze erinnernden Geruch. Am vorteilhaftesten kristallisiert man ihn aus der $3^1/_2$—4 fachen Menge Methyalkohol um, woraus er sich in weißen Nadeln ausscheidet, die bei 88°—89° schmelzen. In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton ist der Körper leicht löslich. Löst man ihn in Essigester und fügt bis zur beginnenden Trübung Petroläther hinzu, so erscheint er in langen derben Prismen. Schon Alkalikarbonate nehmen ihn leicht mit gelber Farbe auf; mit Eisenchlorid gibt seine alkoholische Lösung Rotfärbung.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,1986 g gaben 0,3433 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.
2. 0,2027 g gaben bei 25° und 763 mm Druck 15,6 ccm N.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_8$ = 324:	Gefunden:
C_{13} = 48,14	48,36 %
H_{12} = 3,71	3,72 „
N_2 = 8,64	8,68 „.

II. Säurespaltung des symmetrischen Dinitrobenzoylacetessigesters.

Die Säurespaltung des s-Dinitrobenzoylacetessigesters erfolgte nach der von L. Claisen und E. Haase gegebenen Vorschrift[1]) in folgender Weise.

10 g fein gepulverter Ester wurden unter Rühren mit der Turbine nach und nach in die 15 fache Menge 10 prozent. alkoholischer Ammoniaklösung, die sich in einer Glasstöpselflasche befand, eingetragen. Hierbei wurde der Ester leicht mit hellgelber Farbe aufgelöst. Um die Acetylabspaltung zu vervollständigen, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade angewärmt, wobei zwischen 30°—40° eine Trübung eintrat, die bald einem teils flockigen, teils gut kristallinischen Niederschlag Platz machte. Es wurde dann mit weiterem Erwärmen aufgehört, und die verschlossene Flasche über Nacht an einem kühlen Orte stehen gelassen.

[1]) Ann. Chem. 291, 70.

Digitized by Google

Der ziegelrot gefärbte Niederschlag wurde auf einem Büchnerschen Trichter scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet. Er besteht aus dem reinen s-Dinitrobenzoylessigester, dem Ammoniumsalz des Esters und s-Dinitrobenzamid. Läßt man die alkalische Mutterlauge nach dem Absaugen noch weiter stehen, so erfolgt noch eine zweite und dritte Abscheidung. Zur Weiterbehandlung wurde das Gemenge mit Äther und Essigsäure durchgeschüttelt, bis die rote Farbe verschwunden war. Der Ester geht hierbei in Lösung, während das Amid als hellgelber Körper zurückbleibt. Dampft man die alkalische Mutterlauge ein, so erhält man noch weitere Mengen s-Dinitrobenzamid. Da dieser Körper nicht ganz unlöslich in Äther ist, so erschien ein wiederholtes Ausschütteln nicht ratsam.

s-Dinitrobenzamid, s-$(NO_2)_2C_6H_3CONH_2$.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, haben Voit[1]) und Muretow[2]) das s-Dinitrobenzamid schon auf einem anderen Wege erhalten, nämlich aus dem s-Dinitrobenzoësäureäthylester durch Digestion mit alkoholischem Ammoniak. Wir fanden in Übereinstimmung mit Voit den Schmelzpunkt der Substanz bei 183°, während ihn Muretow bei 177° angibt. Das Amid ist ein vorzüglich kristallisierender weißer Körper. Aus Wasser erhält man es in prächtig schillernden Blättchen, aus Alkohol, Benzol und Chloroform in Nadeln. Seine Identität mit dem bereits bekannten Körper wurde noch durch eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen.

0,1480 g gaben bei 15° und 767,7 mm Druck 25,1 ccm N.

Berechnet für $C_7H_5N_3O_5$ = 211:	Gefunden:
N_3 = 19,90	20,05 %.

s-Dinitrobenzoylessigester, $C_6H_3(NO_2)_2.CO.CH_2.COOC_2H_5$.

Die ätherische Lösung des reinen Esters wurde wiederholt mit Wasser ausgewaschen und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungs-

[1]) Ann. Chem. 99, 105.
[2]) Zeitschr. Chem. 1870, S. 641.

Digitized by Google

mittels betrug die Rohausbeute der auf dem Wasserbade geschmolzenen gelben Masse 35 % der Theorie.

Löst man den Körper in siedendem Methyl- oder Äthylalkohol, so scheidet er sich in weißen Blättchen wieder aus. In heißem Wasser löst er sich ziemlich leicht, sehr leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln (Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig), schwer in Ligroïn. Von seinen Alkalisalzen ist das Ammoniumsalz in Wasser schwerlöslich. Schmelzp. 73°.

Die Bildung des s-Dinitrobenzoylessigesters aus dem s-Dinitrobenzoylacetessigester entspricht folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} s\text{-}(NO_2)_2C_6H_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\right\rangle CHCOOC_2H_5 + NH_4OH =$$

$$s\text{-}(NO_2)_2C_6C_3COCH_2COOC_2H_5 + CH_3COONH_4.$$

Beim Umkristallisieren des Esters wurde eine interessante Beobachtung gemacht. Um durch Verdunsten des Lösungsmittels noch Substanz zu gewinnen, ließen wir die Mutterlauge in einem offenen Becherglas längere Zeit stehen. Es schieden sich dann von neuem Kristalle ab, die einen um 100° höheren, aber nicht ganz scharfen Schmelzpunkt zeigten. Als wir diesen Körper von neuem umkristallisierten und ihn zur Analyse auf dem Wasserbade trocknen wollten, ging er wieder in den bei 73° schmelzenden Körper über.[1])

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,2021 g gaben 0,3450 g CO_2 und 0,0705 g H_2O.
2. 0,1470 g gaben bei 28° und 762,2 mm Druck 13,1 ccm N.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_7$ = 282:	Gefunden:
C_{11} = 46,81	46,55 %
H_{10} = 3,55	3,87 „
N_2 = 9,93	9,89 „.

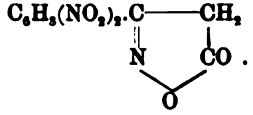
Der s-Dinitrobenzoylessigester wurde durch seine Kondensationsprodukte mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin charakterisiert.

---

[1]) Vergleiche hierzu die Angaben von R. Weiss über die beiden bei 47° und 138° schmelzenden Cinnamylessigester. Weiss, Dissert., Kiel 1902, S. 13—18.

Digitized by Google

γ-s-Dinitrophenyl-Isoxazolon,



4 g s-Dinitrobenzoylessigester wurden in 12 g Eisessig gelöst und mit möglichst konzentrierten wäßrigen Lösungen von 1,5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat ($1\frac{1}{2}$ Mol.) und 1,8 g Natriumacetat zur Bindung der frei werdenden Salzsäure versetzt. Zur Einleitung der Reaktion wurde das Gemisch schwach auf dem Wasserbade erwärmt und dann an einem kühlen Orte über Nacht stehen gelassen.

Am anderen Tage war fast der ganze Kolbeninhalt zu einem festen Kristallkuchen erstarrt, der abgesaugt, mit Wasser und Äther gut nachgewaschen und schließlich auf Ton getrocknet wurde. Aus der Mutterlauge erfolgte nach längerem Stehenlassen noch eine zweite Kristallausscheidung. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwas über 2 g (ca. 60%).

Das Isoxazolon ist in Eisessig, Chloroform und Aceton sehr leicht löslich, etwas schwerer in Äthyl- und Methylalkohol, es ist sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroïn und gänzlich unlöslich in Wasser. Seine Lösung in absolutem Alkohol gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine tiefrote tintenähnliche Färbung. Im Kapillarrohr erhitzt schmilzt der Körper unter Zersetzung und lebhafter Stickstoffentwicklung bei 173°—175°. In Alkalien und Alkalikarbonaten ist er seinem Säurecharakter entsprechend leicht löslich.

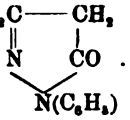
Zur Analyse wurde die Substanz in absolutem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Das Isoxazolon schied sich dabei in derben prismatischen Nadeln wieder aus, die ursprünglich weiß waren, nach einiger Zeit aber eine rötliche Färbung annahmen.

1. 0,1720 g gaben 0,2711 g CO_2 und 0,0332 g H_2O.
2. 0,1055 g gaben bei 14° und 764 mm Druck 14,9 ccm N.

Berechnet für $C_9H_5N_3O_6$ = 251:	Gefunden:
C_9 = 43,02	42,98 %.
H_5 = 1,99	2,14 „
N_3 = 16,73	16,69 „.

Digitized by Google

1-Phenyl-3-s-Dinitrophenyl-5-Pyrazolon,



3 g s-Dinitrobenzoylessigester wurden in der dreifachen Menge Eisessig gelöst und die Flüssigkeit mit 1,2 g frisch destilliertem Phenylhydrazin, einem kleinen Überschuß der berechneten Menge, versetzt. Nach kurzem Anwärmen trat eine heftige Reaktion ein, und innerhalb 5 Minuten war der ganze Kolbeninhalt erstarrt. Nach zweistündigem Stehen wurde die Masse abgesaugt, mit Eisessig und Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Auch aus der Mutterlauge konnte durch Fällen mit Wasser noch kristallisierbare Substanz gewonnen werden.

Das Pyrazolon ist in Wasser fast unlöslich, es ist schwer löslich in Ligroïn und Äther und leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig. Aus absolutem Alkohol kristallisiert es in feinen hellgelben Nadeln, die im Kapillarrohr erhitzt bei 210° sich bräunen und bei 227° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit geschmolzen sind. Auch aus Eisessig läßt sich das Pyrazolon gut umkristallisieren, man erhält es hieraus in derberen primatischen Nadeln. In wäßrigen Alkalien und Alkalikarbonaten löst sich der Körper leicht, desgleichen in konzentrierten anorganischen Säuren mit Ausnahme von Salzsäure.

Zur Analyse wurde die Substanz auf dem Wasserbade getrocknet.

1. 0,1268 g gaben 0,2570 g CO_2 und 0,0355 g H_2O.
2. 0,1378 g gaben bei 15° und 764 mm Druck 19,8 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{10}N_4O_5 = 326$:	Gefunden:
$C_{15} = 55,21$	55,27 %
$H_{10} = 3,07$	3,11 „
$N_4 = 17,17$	17,07 „.

III. Ketonspaltung des symmetrischen Dinitrobenzoylacetessigesters.

100 g s-Dinitrobenzoylacetessigester, dessen Reinheit von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf der Spaltung ist, wurden in vier getrennten Portionen mit je der sechsfachen Menge 30—40 prozent. Schwefelsäure so lange am Rückflußkühler ge-

Digitized by Google

kocht, bis keine Kohlensäureabspaltung mehr wahrzunehmen war, was durch Einleiten des Gases in Barytwasser nachgewiesen wurde. Die Dauer des Verseifungsprozesses betrug ungefähr 10 Stunden. Der Diacylessigester wurde dabei außer in Kohlensäure, Alkohol und Essigsäure in s-Dinitrobenzoylaceton und s-Dinitroacetophenon gespalten.

Nach dem Erkalten befand sich im Kolben eine gelbe ölige Masse, die nach dem Auswaschen mit Wasser erstarrte und die Hauptmenge der Spaltungsprodukte enthielt, während in der überstehenden Flüssigkeit nur ein unbedeutender Teil der Substanz gelöst war, der ihr durch Ausäthern entzogen werden konnte.

s-Dinitrobenzoylaceton, $C_6H_3(NO_2)_2.CO.CH_2COCH_3$.

Um das Diketon vom Monoketon zu trennen, wurde die ganze Masse in einer Reibschale gut mit einer 2 prozent. Natriumhydratlösung zerrieben und das hierbei ungelöst bleibende s-Dinitroacetophenon durch Absaugen und Auswaschen von der dunkelroten alkalischen Flüssigkeit geschieden. Aus dieser wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure das s-Dinitrobenzoylaceton als ein voluminöser Niederschlag gefällt, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

Die Substanz wurde längere Zeit mit Alkohol und Tierkohle am Rückflußkühler gekocht. Öfter schien auch ein wiederholtes Umkristallisieren geboten. Man erhielt den Körper so in glänzenden, schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 121°. In der gleichen Kristallform scheidet sich das Diketon auch aus Methylalkohol und Ligroïn aus. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leichter in heißem. In den meisten organischen Solventien sowie in ätzenden Alkalien löst es sich sehr leicht. Mit Eisenchlorid gibt es die typische Rotfärbung. Die Ausbeuten an s-Dinitrobenzoylaceton waren sehr schwankend, betrugen aber nie mehr als 8—9%.

Die Bildung des Körpers aus der Verseifung des s-Dinitrobenzoylacetessigesters ist durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$\left.\begin{array}{r} s\text{-}(NO_2)_2C_6H_3-CO \\ CH_3-CO \end{array}\right\rangle CHCOOC_2H_5 + H_2O$$

Digitized by Google

$$\begin{matrix} s\text{-}(NO_2)C_6H_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>CH_2 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Zur Analyse wurde die Substanz auf dem Wasserbade getrocknet.

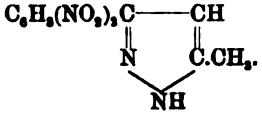
1. 0,1901 g gaben 0,3301 g CO_2 und 0,0569 g H_2O.
2. 0,1927 g gaben bei 25° und 766,8 mm Druck 19 ccm N.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_6$ = 252:	Gefunden:
C_{10} = 47,62	47,36 %
H_8 = 3,17	3,32 „
N_2 = 11,11	11,18 „.

Das s-Dinitrobenzoylaceton reagiert mit Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin sehr leicht unter Bildung von Pyrazolen, die recht gut kristallisierende Körper sind.

3-s-Dinitrophenyl-5-Methylpyrazol,

$$\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2C & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ N & & C.CH_3. \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & NH & \end{matrix}$$



2,6 g s-Dinitrobenzoylaceton wurden in der ausreichenden Menge absoluten Alkohols gelöst und zu dieser Lösung 0,8 g Hydrazinhydrat hinzugesetzt. Der Kolbeninhalt färbte sich hierbei sofort orange. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit kurze Zeit lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Es fiel hierbei ein voluminöser milchiger Brei aus, der abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und auf Ton abgepreßt wurde.

Der Körper ist in Eisessig, Aceton und Essigäther sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol und Äther löslich, in Wasser und Ligroïn löst er sich nur äußerst schwer. Beim Umkristallisieren des Pyrazols aus Chloroform und aus Alkohol erhält man es in feinen weißen Nädelchen, die bei 220° schmelzen.

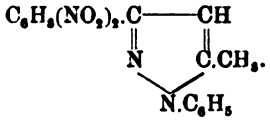
Zur Analyse wurde die Verbindung auf dem Wasserbad getrocknet.

1. 0,1606 g gaben 0,2842 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.
2. 0,0732 g gaben bei 14° und 752 mm Druck 14,2 ccm N.

Berechnet für $C_{10}H_8N_4O_4$ = 248:	Gefunden:
C_{10} = 48,38	48,26 %
H_8 = 3,22	3,46 „
N_4 = 22,58	22,56 „.

Digitized by Google

1-Phenyl-3-s-Dinitrophenyl-5-Methylpyrazol,



2,2 g s-Dinitrobenzoylaceton wurden in 10 g Eisessig gelöst und die Lösung mit 1,05 g Phenylhydrazin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann 20 Minuten lang auf dem Wasserbade im schwachen Sieden gehalten. Beim Erkalten setzte sich ein gelber kristallinischer Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle fiel der Körper in prächtig schillernden Tafeln von nahezu weißer Farbe und regelmäßiger rhombischer Gestalt aus. Schmelzp. 179°.

Der Körper ist in Wasser, Äther und Ligroïn nur sehr schwer löslich, leicht in Benzol, Aceton, Eisessig und in Chloroform, woraus man ihn durch Zusatz von Ligroïn wieder fällen kann.

Die Analyse ergab die folgenden Werte:

1. 0,1222 g gaben 0,2660 g CO_2 und 0,0425 g H_2O.
2. 0,1541 g gaben bei 12° und 775,7 mm Druck 21,9 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_4O_4$ = 324:	Gefunden:
C_{16} = 59,25	59,36 %
H_{12} = 3,70	3.86 „
N_4 = 17,28	17,27 „.

Die beiden beschriebenen Pyrazole werden ihrem basischen Charakter entsprechend von konzentrierten Säuren leicht aufgenommen und durch Alkalien wieder gefällt. Löst man sie in alkoholischer Salzsäure, so fällt auf Zusatz von wäßriger Platinchloridlösung ein weißer, kristallinischer Niederschlag aus. Sehr gut gelingt bei ihnen die Knorrsche Pyrazolreaktion. Eine kleine Menge Substanz in alkoholischer Lösung wird mit etwas metallischem Natrium gekocht, bis dieses gelöst ist, darauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit konzentrierter Salzsäure übersäuert. Auf Zusatz von etwas Natriumnitrit- oder Kaliumpyrochromatlösung entsteht dann eine prächtige rubinrote Färbung.

Digitized by Google

s-Dinittroacetophenon, s-$(NO_2)_2C_6H_3.CO.CH_3$.

Das Hauptprodukt bei der Ketonspaltung des s-Dinitrobenzoylacetessigesters ist das s-Dinitroacetophenon. Seine Bildung aus dem intermediär erhaltenen s-Dinitrobenzoylaceton ist durch folgende Reaktionsgleichung auszudrücken:

$$\text{s-}(NO_2)_2C_6H_3-CO\diagdown\diagup CH_2 + H_2O =$$
$$CH_3-CO$$

$$\text{s-}(NO_2)C_6H_3-COCH_3 + CH_3COOH.$$

Nachdem das s-Dinitroacetophenon durch Behandeln mit Natronlauge von dem Diketon getrennt war, wurde es in siedendem Äther aufgenommen, wovon wegen seiner geringen Lösbarkeit darin größere Mengen nötig waren. Um die letzten Spuren des Doppelketons zu entfernen, wurde die ätherische Lösung nochmals mit zweiprozent. Natronlauge durchgeschüttelt und dann mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Abdestillieren der über geschmolzenem Chlorcalcium entwässerten Flüssigkeit hinterblieb das s-Dinitroacetophenon in Form glänzender weißer Blättchen.

Zur weiteren Reinigung kristallisiert man den Körper am vorteilhaftesten aus der sechsfachen Menge 95 prozent. Alkohols um, woraus man ihn in seideglänzenden Blättchen von schwach gelber Färbung erhält. In der gleichen Kristallform scheidet er sich auch aus Wasser wieder aus, worin er jedoch nur ziemlich schwer löslich ist. Ganz rein weiß kann man das Keton auch aus der neunzigfachen Menge des bei 70°—100° siedenden Petroläthers gewinnen. In Eisessig, Chloroform, Benzol, Essigäther geht es leicht in Lösung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 82°—84°.

Zur Analyse wurde der Körper aus Alkohol umkristallisiert und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

I. a) 0,2432 g gaben 0,4077 g CO_2 und 0,0686 g H_2O.
   b) 0,2434 g gaben bei 17,5° und 753,2 mm Druck 28,7 ccm N.

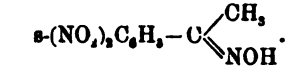
II. a) 0,1856 g gaben 0,3090 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.
   b) 0,1590 g gaben bei 14° und 765,5 mm Druck 17,9 ccm N.

Berechnet für $C_8H_6N_2O_5$ = 210:	Gefunden:	
C_8 = 45,71	45,72	45,40 %
H_6 = 2,86	3,13	2,99 „
N_2 = 13,33	13,58	13,35 „.

Digitized by Google

Das s-Dinitroacetophenon wurde durch sein Oxim und sein Phenylhydrazon, durch sein Kondensationsprodukt mit m-Nitrobenzaldehyd, durch eine partielle und vollständige Reduktion seiner Nitrogruppen charakterisiert.

s-Dinitroacetophenonoxim (s-Dinitrophenylmethylketoxim),



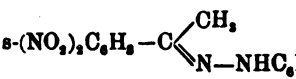
Zu einer alkoholischen Lösung von 1,4 g s-Dinitroacetophenon wurden 0,38 g feingepulverte und getrocknete Soda hinzugefügt, sowie 0,5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, das in Alkohol unter Zusatz von ein paar Tropfen Wasser zur Lösung gebracht worden war. Das Gemenge ließen wir über Nacht stehen und brachte es am nächsten Tage auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung etwa $1^1/_2$ Stunden lang zum gelinden Sieden. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit von nicht gelöster anorganischer Substanz (Natriumchlorid) abfiltriert und in kaltes Wasser gegossen. Es schied sich dabei ein weißer kristallinischer Niederschlag ab, der abgesaugt und gut ausgewaschen wurde.

Man erhält das Oxim so in fast quantitativer Ausbeute und schon ziemlich rein. Aus siedendem Wasser umkristallisiert, schied es sich in prachtvollen weißen Nadeln wieder aus, die bei 118° sintern und bei 122° geschmolzen sind. In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig ist das s-Dinitroacetophenonoxim schon in der Kälte leicht löslich, während es durch Ligroïn und Wasser erst in der Hitze gelöst wird.

Zur Analyse wurde die Verbindung auf dem Wasserbade getrocknet. 0,1398 g gaben bei 15,5° und 760,9 mm Druck 22,2 ccm N.

Berechnet für $C_8H_7N_3O_5$ = 225:	Gefunden:
N_3 = 18,66	18,64 %.

s-Dinitroacetophenonphenylhydrazon,



Vermischt man das in Eisessig gelöste s-Dinitroacetophenon mit einer Lösung der berechneten Menge Phenylhydrazin in

Digitized by Google

verdünnter Essigsäure, so scheidet sich alsbald unter lebhafter Wärmeentwicklung ein tiefroter kristallinischer Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Auswaschen aus schon fast reinem s-Dinitroacetophenonphenylhydrazon besteht. Der Körper löst sich ziemlich leicht in Eisessig, schwieriger hingegen in Alkohol, Äther und Benzol, und sehr schwer in Ligroïn; in Wasser ist er unlöslich.

Zur Analyse wurde die Substanz aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Sie schied sich aus diesem Lösungsmittel in purpurfarbenen Nadeln wieder aus, die bei 212° schmelzen.

0,0958 g gaben bei 26° und 765,2 mm Druck 15,9 ccm N.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_4O_4$ = 300:	Gefunden:
N_4 = 18,66	18,66 %.

m-Nitrobenzyliden-s-Dinitroacetophenon, $s\text{-}(NO_2)_2C_6H_3—CO.CH=CHC_6H_4.NO_2$.

Äquimolekulare Mengen des s-Dinitroacetophenons und m-Nitrobenzaldehyds (3 g : 2,15 g) wurden in so viel absolutem Alkohol gelöst, daß nach dem Erkalten keine Ausscheidung von Kristallen mehr erfolgte. Die Lösung wurde alsdann unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt und mehrere Wochen lang in dem geschlossenen Gefäß stehen gelassen. Das Kondensationsprodukt hatte sich dann als gelber Niederschlag abgesetzt, der abgesaugt und mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen wurde.

Aus Eisessig umkristallisiert, schied sich die Verbindung als ein gelbes mikrokristallinisches Pulver wieder aus. Außer in Eisessig, ließ sich die Substanz noch in Aceton und in Essigäther lösen, während sie sich in Wasser, Alkohol und Äther als unlöslich erwies. Schmelzp. 226°.

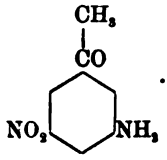
Zur Analyse wurde das Kondensationsprodukt auf dem Wasserbade getrocknet.

1. 0,1488 g gaben 0,2843 g CO_2 und 0,0392 g H_2O.
2. 0,1296 g gaben bei 16° und 766,1 mm Druck 13,2 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_9O_7N_3$ = 343:	Gefunden:
C_{15} = 52,48	52,19 %
H_9 = 2,62	2,92 „
N_3 = 12,24	12,30 „

Digitized by Google

s-Nitroamidoacetophenon,



Dieser Körper wurde aus dem s-Dinitroacetophenon durch partielle Reduktion gemäß der folgenden Gleichung erhalten:

$$C_8H_6O(NO_2)_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_8H_6O(NO_2)(NH_2) + 3SnCl_4 + 2H_2O.$$

10 g des Dinitrokörpers wurden in absolutem Alkohol gelöst, und aus einem Tropftrichter wurden dazu 27 g (= 3 Mol.) wasserfreies Zinnchlorür, gelöst in gesättigter alkoholischer Salzsäure, allmählich und unter Vermeidung von Temperaturerhöhungen hinzugegeben. Nach jedesmaligem Zusatz des Reduktionsmittels wurde die Flüssigkeit gut durchgeschüttelt. Nachdem das Reaktionsgemisch noch einige Zeit sich selbst überlassen war, wurde es auf dem Wasserbade gelinde ungefähr $^1/_2$ Stunde lang erwärmt, wobei seine anfangs schwach gelbe Farbe in ein tiefes Rot umschlug. Der größte Teil des Alkohols wurde abdestilliert und der Rückstand in einer Schale auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Dieses wurde mit etwa $^1/_2$ l Wasser verdünnt und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das gelatinöse Schwefelzinn wurde dann abgesaugt und noch mit Wasser zur Verbesserung der Ausbeute ausgekocht.

Nachdem die Flüssigkeit im Dampfbad eingeengt war, wurde die Base mit 10prozent. Natronlauge gefällt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des über geglühter Pottasche entwässerten Lösungsmittels hinterblieb das s-Nitroamidoacetophenon in zitronengelben, konzentrisch angeordneten Nadeln. Zur weiteren Reinigung wurde das Keton in siedendem Wasser gelöst, woraus es sich in der gleichen Kristallform wieder ausschied. Auch Benzol und Alkohol können als Kristallisationsmittel für den Körper dienen. Die Ausbeute an dem Reduktionsprodukt betrug 50 % der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 156°—158°.

Zur Analyse wurde die Verbindung auf dem Wasserbade getrocknet.

Digitized by Google

1. 0,1046 g gaben 0,2040 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.
2. 0,1559 g gaben bei 28° und 761,2 mm Druck 21,5 ccm N.

Berechnet für $C_8H_8N_2O_3$ = 180:	Gefunden:
C_8 = 53,33	53,18 %
H_8 = 4,44	4,97 „
N_2 = 15,56	15,59 „.

s-Diamidoacetophenon, s-$(NH_2)_2C_6H_3.CO.CH_3$.

Dieser Körper wurde durch Reduktion des s-Dinitroacetophenons nach der folgenden Reaktionsgleichung erhalten:

$$C_8H_6O(NO_2)_2 + 6Sn + 12HCl = C_8H_8O(NH_2)_2 + 6SnCl_2 + 4H_2O.$$

Auf dem Wasserbade wurden 60 g 25 prozent. Salzsäure erwärmt und hierzu 2 g zerstoßenes Zinn und 0,5 g fein gepulvertes Dinitroketon hinzugefügt. Mit dem weiteren Zusatz von je 2 g Zinn und 0,5 g Keton wurde immer erst nach vorheriger Lösung der organischen Substanz fortgefahren. Nachdem auf diese Weise 20 g Zinn und 5 g Keton eingetragen waren, wurden noch 10 g Salzsäure und 8—10 g Zinn zu der Reduktionsflüssigkeit hinzugegeben und diese so lange erhitzt, bis sie nahezu farblos war. Nach dem Abgießen vom nicht gelösten Metall wurde die Flüssigkeit mit Wasser auf ungefähr 1 l verdünnt und mit Schwefelwasserstoff in der Wärme entzinnt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und wiederholt mit Wasser ausgekocht.

Die Flüssigkeit wurde im Schwefelwasserstoffstrom auf ein geringes Volumen eingedampft, darauf mit Soda zur Fällung der Base alkalisch gemacht und diese mit Äther aufgenommen und über geglühter Potasche getrocknet. Zum Ausziehen der Base mit Äther waren wegen ihrer geringen Löslichkeit darin beträchtliche Mengen notwendig. Die Ausbeute entsprach nahezu der Theorie.

Das s-Diamidoacetophenon kristallisiert aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in hellgelben Blättchen, aus Äther in großen, derben Prismen und aus Wasser in sternförmig gruppierten Nadeln. Als Base ist die Verbindung in Säuren leicht löslich. Im feuchten Zustand ist sie sehr empfindlich und bräunt sich allmählich. Schmelzp. 133°—134°.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Digitized by Google

1. 0,1130 g gaben 0,2460 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.
2. 0,1564 g gaben bei 16,5° und 768 mm Druck 24,5 ccm N.

Berechnet für $C_9H_{10}N_2O = 150$:	Gefunden:
$C_9 = 64,00$	63,71 %
$H_{10} = 6,67$	6,98 „
$N_2 = 18,66$	18,50 „.

s-Diacetyldiamidoacetophenon, s-$(NH.COCH_3)_2C_6H_3.CO.CH_3$.

1 g des beschriebenen Diamins wurde in 10 g Eisessig gelöst und 4 Stunden lang mit 25 g Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit wurden Essigsäure und Anhydrid bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand, der etwas verkohlt war, mit Alkohol aufgenommen und auf dem Wasserbade eingedampft und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle und aus verdünntem Alkohol durch Fällung mit Wasser erhielt ich den Körper in blendend weißen Nadeln, die bei 210° schmolzen. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Das s-Diacetyldiamidoacetophenon ist in Äther, Ligroïn und Benzol sehr schwer, etwas leichter in Wasser löslich und sehr leicht in Alkohol und Essigäther.

Zur Analyse wurde der Körper auf dem Wasserbade getrocknet.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_3 = 234$:	Gefunden:
$N_2 = 11,96$	11,88 %.

Kiel, im März 1904.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

27. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

VIII. Abhandlung: Über die Überführung der sek. symm. Brombenzoylhydrazide in Abkömmlinge des Furo(bb$_1$)diazols und Thio(bb$_1$)diazols;

von

Akop Johannissien.[1])

Die drei symmetrischen Dibrombenzoylhydrazide wurden erhalten durch Einwirkung der entsprechenden Brombenzoylchloride auf Hydrazinhydrat bezw. eine Lösung von Hydrazinsulfat und Kalilauge nach Schotten-Baumann, eine Methode, die zur Darstellung von Dibenzhydrazid zuerst von Pellizzari[2]) benutzt wurde. Die Reindarstellung des Säurechlorids läßt sich, wie Stollé und Zinsser bei der Gewinnung des symm. sek. Naphtoylhydrazids zeigten, in der Weise umgehen, daß man das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf die Säure in Äther aufnimmt, durch Schütteln mit Eiswasser von Salzsäure und Phosphoroxychlorid befreit und die ätherische Lösung des Chlorids dann ohne weiteres zur Acidylierung verwendet.

$$PCl_5 + C_6H_4\begin{cases}COOH\\Br\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}COCl\\Br\end{cases} + POCl_3 + HCl$$

$$2\,C_6H_4\begin{cases}COCl\\Br\end{cases} + NH_2-NH_2 = C_6H_4Br-CONH-NHCOC_6H_4Br + 2\,HCl$$

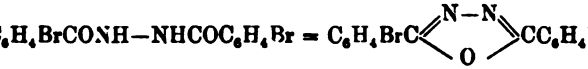
Sek. sym. Brombenzoylhydrazid.

[1]) Vgl. A. Johannisien: Die Überführung der sek. sym. Brombenzoylhydrazide in Derivate des Furo(bb')diazols und Thio(bb')diazols. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. (Druck von R. Rössler).

[2]) Chem. Centralbl. 1899, I, 1240.

Digitized by Google

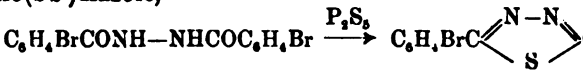
Als Nebenprodukt entsteht in geringer Menge primäres Brombenzoylhydrazid. Durch Erhitzen gleicher Teile Phosphorpentoxyd und Di[brombenzoyl]hydrazid entstehen die entsprechenden schön kristallisierenden Di[bromphenyl]furodiazole.



Di[bromphenyl]furo(bb')diazol.

Diese geben mit alkoholischer Silbernitratlösung keine Fällung im Gegensatz zum Diphenylfurodiazol und Di[3-chlorphenyl]furodiazol, welche charakteristische Doppelverbindungen geben.

Durch Erhitzen der sek. sym. Brombenzoylhydrazide mit Schwefelphosphor im Vakuum entstehen die entsprechenden Thio(bb')diazole,



Di[bromphenyl]thio(bb')diazol.

Sek. sym. o-Brombenzoylhydrazid (α-β-Di[2-brombenzoyl]hydrazin), $C_6H_4BrCONH-NHCOC_6H_4Br$.

20 g Brombenzoësäure wurden in einem geräumigen Rundkolben mit 27 g ($1^1/_2$ Mol.) Phosphorpentachlorid versetzt und das Gemisch durchgeschüttelt.

Unter Selbsterwärmung trat stürmische Reaktion ein und es entwichen große Mengen von Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid. Nach dem Erkalten wurde das gebildete o-Brombenzoylchlorid mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Zersetzung von Phosphoroxychlorid möglichst schnell mit Eiswasser ausgeschüttelt, alsdann im Scheidetrichter mit einer Lösung von 9 g Hydrazinsulfat und einem Überschuß von Natronhydrat geschüttelt, wobei die Flüssigkeit stets alkalisch gehalten wurde und sich das gebildete Di-o-Brombenzhydrazid in ziemlich festen Klümpchen abschied. Der Äther wurde dann durch Eintauchen des Trichters in warmes Wasser verdampft und durch nochmaliges kräftiges Schütteln auch die letzten Reste noch unveränderten o Brombenzoylchlorids zur Umsetzung gebracht. Um durch überschüssige Natronlauge

Digitized by Google

etwa gelöstes Di-o-Brombenzhydrazid auszufällen, wurde die Lösung mit Kohlensäure behandelt, filtriert und das erhaltene Produkt zur Entfernung von o-Brombenzoësäure mit Sodalösung verrieben und mit Wasser und etwas Alkohol gut ausgewaschen. Aus dem alkalischen Filtrat wurde eine kleine Menge o-Brombenzoësäure durch Ansäuern zurückgewonnen, während sich durch Ausschütteln mit Benzaldehyd das gebildete primäre o-Brombenzhydrazid als Benzaldehydkondensationsprodukt

$$C_6H_4BrCONHN{=}CHC_6H_5$$

der Lösung entziehen ließ.

Aus 20 g o-Brombenzoësäure wurden 12 g Dihydrazid, 1 g Benzalbrombenzhydrazid und 1 g unveränderte o-Brombenzoësäure erhalten.

Das durch Kristallisation aus Essigsäure gereinigte Di-o-Brombenzhydrazid stellt weiße Nädelchen dar, die unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig sind, sich aber aus den letztgenannten Lösungsmitteln umkristallisieren lassen. Schmelzp. 245°. Löst sich leicht in alkoholischer Kalilauge, wird durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden.

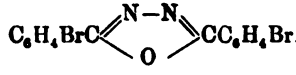
1. 0,1250 g gaben, mit CrO_4Pb verbrannt, 0,1970 g CO_2, 0,0325 g H_2O, entsprechend 0,0537 g C und 0,0036 g H.

2. 0,2008 g gaben, mit CuO verbrannt, 12,6 ccm N bei 16° und 749 mm, entsprechend 0,0145 g N.

3. 0,1530 g gaben nach Carius 0,1440 g AgBr, entspr. 0,0612 g Br.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$:		Gefunden:
C_{14}	168	42,21	42,41 %
H_{10}	10	2,52	2,89 „
N_2	28	7,03	7,16 „
Br_2	160	40,20	40,00 „
O_2	32	8,04	7,52 „
	398	100,00	100,00 %.

Di[2-bromphenyl]furo(bb')diazol,



4 g sym. Di[2-brombenzoyl]hydrazid und 5 g Phosphorpentoxyd wurden innig gemischt und in einem Schwanzkolben im Vakuum erhitzt. Die Masse schmolz bald zusammen und

Digitized by Google

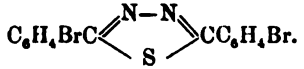
bei 240°—250° unter 13 mm Druck ging ein in der Vorlage sofort erstarrendes Öl vom Schmelzp. 108° über.

Der zum Teil verkohlte Rückstand wurde zur Lösung der Phosphorsäure mit Wasser behandelt und der ungelöste Anteil aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die so erhaltenen glänzenden Blättchen schmolzen ebenfalls bei 108°. Gesamtausbeute 2 g. Di-[2-bromphenyl]furo(bb')diazol ist leicht löslich in Äther und siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

0,1360 g gaben, mit CuO verbrannt, 9,2 ccm N bei 21° und 750 mm, entsprechend 0,0103 g N.

	Berechnet für $C_{14}H_8ON_2Br_2$:		Gefunden:
N_2	28	7,33	7,59 %.

Di[2-bromphenyl]thio(bb')diazol,



4,6 g sek. sym. o-Brombenzhydrazid wurden fein gepulvert und mit 17 g Phosphorpentasulfid in einer Reibschale innig verrieben. Das Gemisch wurde im Vakuum allmählich bis 200° erhitzt. Die Masse erweichte unter andauernder Schwefelwasserstoffentwicklung; nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen war die Umsetzung beendigt. Der Rückstand wurde mit verdünnter Natronlauge gelinde erwärmt, wobei Phosphorsäure und Phosphorpentasulfid in Lösung gehen, dann in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten Kristalle aus, die beim Abfiltrieren zu einem trockenen Pulver zusammenballten. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmelzp. 117°. Ausbeute 1 g.

0,1044 g gaben 0,0620 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0085 g Schwefel.

	Berechnet für $C_{14}H_8N_2S$:		Gefunden:
S	32	8,08	8,14 %.

Sek. sym. m-Brombenzoylhydrazid,
(α-β-Di[3-brombenzoyl]hydrazin),
$C_6H_4BrCONH—NHCOC_6H_4Br$,

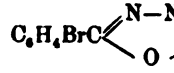
wurde aus m-Brombenzoylchlorid in der bei Di[2-brombenzoyl]-hydrazid angegebenen Weise dargestellt und zeigte nach dem

Digitized by Google

Umkristallisieren aus Eisessig oder Alkohol den Schmelzp. 265°. Dieser, wie auch die übrigen Eigenschaften, stimmten mit den von Portner[1]) angegebenen überein, der Di[3-brombenzoyl]-hydrazid durch Einwirkung von Jod auf primäres Hydrazin dargestellt hat.

Aus 30 g m-Brombenzoësäure wurden 22 g Di[3-brombenzoyl]hydrazid erhalten (etwa 75% der theoretischen Ausbeute), daneben 3 g unveränderter Säure zurückgewonnen.

Di[3-bromphenyl]furodiazol,

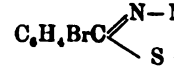


entsteht durch Erhitzen von gleichen Mengen sek. sym. m-Brombenzoylhydrazid und Phosphorpentoxyd auf ungefähr 300° im Vakuum. Der zum Teil verkohlte Rückstand wurde mit Wasser, alsdann mit Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ausgezogen. Weiße Kristalle (unter dem Mikroskop feine Nadeln), leicht löslich in Äther, Chloroform und in siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 179°.

0,191 g gaben, mit CuO verbrannt, 12,2 ccm N bei 16° und 753 mm Druck, entsprechend 0,0140 g N.

	Berechnet für $C_{14}H_8ON_2Br_2$:		Gefunden:
N_2	28	7,33	7,37 %.

Di[3-bromphenyl]thio(bb')diazol,



6,7 g sek. sym. m-Brombenzhydrazid wurden gepulvert und mit 16 g fein zerriebenem Schwefelphosphor in einer Schale innig gemischt. Die Masse wurde unter vermindertem Druck im Luftbad auf 250° erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Das Rohprodukt wurde mit Kalilauge digeriert, filtriert und aus Alkohol umkristallisiert. Feine Nädelchen vom Schmelzp. 175°. Ausbeute 2 g.

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 194 (1898).

Digitized by Google

Di[3-bromphenyl]thio(bb')diazol ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich sehr leicht in Äther und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure.

0,1485 g gaben 0,0876 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0120 g Schwefel.

	Berechnet für $C_{14}H_8N_2Br_2S$:		Gefunden:
N_2	28	8,08	8,08 %.

Sek. sym. p-Brombenzoylhydrazid (α-β-Di[4-brombenzoyl]hydrazin), $C_6H_4BrCONH—NHCOC_6H_4Br$.

Das sek. sym. p-Brombenzoylhydrazid wurde in guter Ausbeute nach dem für die Isomeren angegebenen Verfahren erhalten, so aus

20 g Brombenzoësäure,

16 g sek. sym. Brombenzhydrazid entsprechend 16,2 g Brombenzoësäure

2,2 g Benzalbrombenzhydrazid „ 2,2 g „

unveränderte Säure „ 1,0 g „

19,4 g.

Sek. sym. p-Brombenzhydrazid ist unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Aus letzterem kristallisiert es in Blättern, welche unscharf bei etwa 300° unter Zersetzung schmolzen.

1. 0,1280 g gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,1994 g CO_2 und 0,0280 g H_2O.

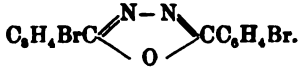
2. 0,2218 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,6 ccm N bei 16° und 765 mm, entsprechend 0,0159 g N.

3. 0,1732 g gaben nach Carius 0,1670 g AgBr, entsprechend 0,0701 g Brom.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$:		Gefunden:
C_{14}	168	42,21	42,48 %
H_{10}	10	2,52	2,48 „
N_2	28	7,03	7,19 „
Br_2	160	40,20	40,47 „
O_2	32	8,04	7,48 „
	398	100,00	100,00 %.

Digitized by Google

Di[4-bromphenyl]furo(bb')diazol,

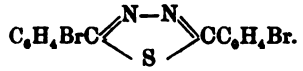


4 g sek. sym. Hydrazid wurden mit Phosphorpentoxyd gemischt und in einem Schwanzkolben im Vakuum auf 300° erhitzt, wobei ein Teil (0,5 g) des gebildeten Furodiazols überdestillierte und in der Vorlage erstarrte. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser ausgelaugt, dann aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Gesamtausbeute 1,2 g. Lange Nadeln vom Schmelzp. 249°, löslich in Äther, Chloroform und in heißem Alkohol.

0,1775 g gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,2877 g CO_2 u. 0,0408 g H_2O.
0,1600 g gaben, mit CuO verbrannt, 10,2 ccm N bei 16° und 755 mm.
0,1577 g gaben nach Carius 0,1524 g AgBr, entspr. 0,0652 g Br.

	Berechnet für $C_{14}H_8ON_2Br$:		Gefunden:
C_{14}	168	44,21	44,20 %
H_8	8	2,1	2,54 „
C_2	28	7,33	7,38 „
Br	160	41,88	41,35 „
O	16	4,45	4,58 „
		100,00	100,00 %.

Di[4-bromphenyl]thio(bb')diazol,



4,4 g sek. sym. p-Brombenzoylhydrazid wurden im Vakuum mit Phosphorpentasulfid allmählich bis 250° erhitzt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr statt hatte. Nach dem Erkalten wurde nach Zertrümmern des Kolbens der Inhalt fein gepulvert, in einer Schale mit Soda ausgekocht, filtriert und getrocknet. Die trockene Masse wurde dann unter Zusatz von Tierkohle mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten des Filtrats schied sich neben Thiodiazol auch Furodiazol aus. Durch mehrmaliges Umkristallisieren wurde 1,2 g reines Thiodiazol vom Schmelzp. 237° erhalten. Das mit Furodiazol verunreinigte Thiodiazol zeigt niedrigeren Schmelzpunkt.

Feine Schuppen, unlöslich in Wasser, löslich in Äther und heißem Alkohol.

Digitized by Google

0,1800 g gaben, mit CuO verbrannt, 8,2 ccm N bei 748 mm Druck und 18°, entsprechend 0,0095 g N.

0,153 g gaben 0,0915 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0125 g S.

	Berechnet für $C_{14}H_8N_2BrS$:		Gefunden:
N_2	28	7,03	7,17 %
S	32	8,08	8,17 „.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

28. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen;

von

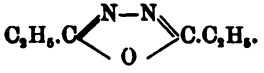
R. Stollé.

IX. Abhandlung: Über die Überführung der Hydrazide der Propionsäure und Isovaleriansäure in heterocyklische Verbindungen;

von

Hermann Hille.[1])

Diäthylfuro(bb$_1$)diazol,



5,0 g Dipropionylhydrazid[2]) und 9,0 g Propionsäureanhydrid wurden im Bombenrohr 12 Stunden lang auf 200° erhitzt, und das flüssige Reaktionsprodukt bei ge-

---

[1]) Vgl. H. Hille: „Über das primäre und sekundäre symmetrische Hydrazid der Propionsäure und Valeriansäure." Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. (Druck von J. Hörning).

[2]) Dies. Journ. [2] 64, 406 (1901).

Digitized by Google

wöhnlichem Druck fraktioniert. Die zwischen 192° und 198° siedende Fraktion zeigte stark saure Reaktion und wurde zur Trennung von anhaftender Propionsäure und Propionsäureanhydrid mit pulverisiertem Kali geschüttelt, nach 2 Stunden mit wasserfreiem Äther aufgenommen, abgesaugt und von neuem fraktioniert. Die bei 198° und 760 mm übergehende Fraktion zeigte den für Diäthylfurodiazol berechneten Stickstoffgehalt.

1. 0,1800 g, mit CuO verbrannt, gaben bei 24° und 752 mm 25,8 ccm N, entsprechend 0,0286 g N.

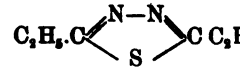
2. 0,1596 g, mit CuO verbrannt, lieferten bei 20° und 756 mm 31,4 ccm N, entsprechend 0,0357 g N.

Berechnet auf $C_6H_{10}ON_2$:	Gefunden: I.	II.
$N_2 = 28 = 22{,}22$	22,00	22,39 %.

Dasselbe Produkt wird erhalten, wenn Dipropionylhydrazid mit Phosphorpentoxyd innig gemengt und vorsichtig erhitzt wird.

Diäthylfuro(bb$_1$)diazol siedet bei 198°, ist in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar, gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht.

Diäthylthio(bb$_1$)diazol,



5,0 g symm. sek. Propionylhydrazid wurden mit 15,0 g Phosphorpentasulfid innig verrieben und im Schwanzkolben bei vermindertem Druck langsam und vorsichtig erhitzt. Bei ca. 60° begann die Masse unter Entwicklung von H_2S zu schmelzen, worauf die Temperatur allmählich erhöht wurde. Zwischen 100° und 115° (14 mm) gingen weiße Nebel über, die sich in dem gekühlten Ansatz des Kolbens zu einer gelblichen Flüssigkeit kondensierten. Diese wurde nochmals fraktioniert; der bei 105° und 14 mm Druck übergehende Anteil erwies sich als Diäthylthiodiazol.

0,1610 g gaben, mit Salpetersäure oxydiert (Carius), 0,2570 g Baryumsulfat, entsprechend 0,0353 g S.

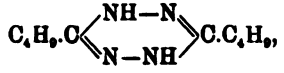
Digitized by Google

0,1306 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,6 ccm N bei 25° und 745 mm, entsprechend 0,0258 g N.

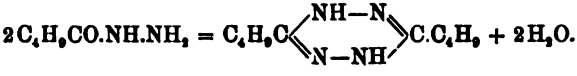
Berechnet für $C_6H_{10}N_2S$:	Gefunden:
S = 32 = 22,53	21,92 %
N_2 = 28 = 19,72	19,73 „.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche, welche bei 105° und 14 mm Druck siedet und sich mit Wasser, Alkohol und Äther mischt. Ammoniakalische Silberlösung wird auch beim Erwärmen nicht reduziert.

Diisobutyl-s-dihydrotetrazin,



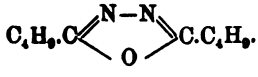
wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung von Isovaleriansäurehydrazid[1]) aus Isovaleriansäureester und Hydrazinhydrat gewonnen, indem wohl Kondensation zunächst gebildeten Hydrazids unter Wasseraustritt statthatte.



Diisobutyl-s-dihydrotetrazin kristallisiert aus Wasser in rechtwinklig begrenzten, anisotropen Tafeln vom Schmelzpunkt 197°, ist schwer löslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und verdünnten Säuren.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_4$:	Gefunden:
N_4 = 56 = 28,57	28,25 %.

Diisobutylfuro(bb$_1$)diazol,



32,0 g Valeriansäureäthylester wurden mit 5,0 g Hydrazinhydrat in der Bombe 12 Stunden lang auf 220°—230° erhitzt, das Reaktionsgemisch dann im Vakuum fraktioniert. Der zwischen 112° und 158° übergehende Anteil, welcher mit

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] 64, 411 (1901).

Digitized by Google

Quecksilberchlorid einen Niederschlag gab und ammoniakalische Silbernitratlösung nicht reduzierte, wurde von neuem bei gewöhnlichem Druck destilliert und so eine bei 232° konstant übergehende Flüssigkeit gewonnen.

0,1179 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 757 mm 16 ccm N, entsprechend 0,0184 g N.

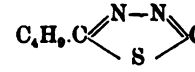
0,1852 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,4484 g CO_2 und 0,1810 g H_2O, entsprechend 0,1223 g C und 0,02011 g H.

Berechnet für $C_{10}H_{18}ON_2$:			Gefunden:
C_{10}	= 120 =	65,94	66,03 %
H_{18}	= 18 =	9,89	10,86 „
N_2	= 28 =	15,38	15,61 „
O	= 16 =	8,79	7,50 „
M	= 182 =	100,00	100,00 %.

Diisobutylfuro(bb$_1$)diazol ist eine stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit, welche bei 232° und 760 mm oder bei etwa 140° und 17 mm unzersetzt siedet; ist mit größeren Mengen Wasser, sowie mit Alkohol und Äther mischbar, gibt mit Quecksilberchloridlösung einen weißen Niederschlag und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht.

Diisobutylfurodiazol entsteht auch bei vorsichtigem Erhitzen von Diisovalerianylhydrazid mit Phosphorpentoxyd.

Diisobutylthio(bb$_1$)diazol,



4,5 g Diisovalerianylhydrazid[1]) wurden mit 14,0 g Phosphorpentasulfid fein verrieben und im Schwanzkolben unter vermindertem Druck langsam im Luftbade erhitzt.

Die bei etwa 50° zusammenschmelzende Masse wurde nach Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung allmählich stärker erwärmt, wobei zwischen 115° und 135° bei 20 mm Druck 2,0 g einer gelblichen Flüssigkeit übergingen. Bei nochmaligem Fraktionieren wurde ein konstant bei 130°—132° und 25 mm Druck übergehendes Destillat erhalten.

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 414 (1901).

Digitized by Google

0,1804 g, mit 1,5 ccm rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden lang bis auf 215° erhitzt, gaben 0,2033 g Baryumsulfat entsprechend 0,0286 g S.

Berechnet auf $C_{10}H_{18}N_2S$:	Gefunden:
$S = 32 = 16,16$	15,85 %.

0,1662 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 22° und 758 mm 21,4 ccm N, entsprechend 0,0242 g N.

Berechnet auf $C_{10}H_{18}N_2S$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 14,14$	14,55 %.

Diisobutylthiodiazol bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche, Kp_{25} 130°—132°, ist mischbar mit Alkohol und Äther, nicht mit Wasser; reduziert ammoniakalische Silberlösung auch beim Erhitzen nicht.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

29. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

X. Abhandlung: Über die Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure in heterocyklische Verbindungen;

von

Gustav Zinsser.[1])

n-Buttersäurehydrazid, $C_3H_7CONH—NH_2$.

Buttersäurehydrazid wurde durch Kondensation von Buttersäureester mit Hydrazinhydrat dargestellt, wobei der käufliche n-Buttersäureäthylester verwandt wurde.

23,2 g Ester wurden in einem Erlenmeyerschen Kolben mit eingeschliffenem Steigrohr mit 15 g Hydrazinhydrat 3 Tage lang am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch blieb flüssig und wurde im Säbelkolben unter vermindertem Druck fraktioniert. Das Hydrazid ging bei 138° und 20 mm Druck über. Die Ausbeute betrug, auf Ester berechnet, 80 %. Als Nebenprodukt wurden einige Gramme Dibutyrylhydrazid erhalten.

0,2079 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 758 mm Druck 49,3 ccm Stickstoff.

0,2963 g gaben 0,5146 g CO_2 und 0,2659 g H_2O.

---

[1]) Vgl. G. Zinsser: „Über die Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure und α-Naphtoësäure in heterocyklische Verbindungen." Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. (Druck von K. Rössler).

Digitized by Google

Berechnet auf $C_4H_{10}N_2O$:		Gefunden:
C_4	= 48 = 47,06	47,36 %
H_{10}	= 10 = 9,8	9,96 „
N_2	= 28 = 27,45	27,2 „
O	= 16 = 15,69	15,48 „
M	= 102 = 100,00	100,00 %.

Buttersäurehydrazid ist sehr hygroskopisch und zerfließt rasch an der Luft; es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther. Aus trocknem Äther kristallisiert es in schönen Nadeln, die wegen der Zerfließlichkeit des Körpers jedoch nur schwer trocken erhalten werden können. Der Schmelzpunkt der exsikkatortrockenen, durch Destillation im Vakuum gereinigten Substanz liegt bei etwa 44°.

Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert.

Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Hydrazids fällt nach mehrtägigem Stehen das salzsaure Salz $C_3H_7CONH—NH_2$, HCl in Form eines weißen Kristallpulvers vom Schmelzp. 148° aus, welches leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in trocknem Äther und Chloroform ist.

0,1784 g gaben bei 15° und 748 mm 31,1 ccm N.
0,1692 g gaben bei 15° und 746 mm 29,8 ccm N.

Berechnet auf $C_4H_{11}N_2OCl$:	Gefunden:	
N_2 = 28 = 20,21	20,09	20,15 %.

Benzalbutyrylhydrazid, $C_3H_7CONH—N{=}CH—C_6H_5$, durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd als weißer flockiger Niederschlag gewonnen, kristallisiert aus heißem Alkohol in feinen, schwach gelb gefärbten Nädelchen vom Schmelzp. 98°.

0,2263 g gaben bei 20° und 755 mm Druck 29,1 ccm N.

Berechnet auf $C_{11}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
N_2 = 28 = 14,73	14,62 %.

Acetonbutyrylhydrazid, $C_3H_7CO—NH—N{=}C—(CH_3)_2$, fällt aus der Lösung von Butyrylhydrazid in heißem Aceton in glänzenden Kristallblättchen vom Schmelzp. 82° aus und

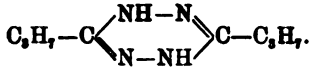
Digitized by Google

ist leicht löslich in Wasser, Aceton, Alkohol und Äther. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erhitzen.

0,2217 g gaben bei 16,4° und 754 mm Druck 37,9 ccm N.

Berechnet auf $C_7H_{14}N_2O$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 19{,}72$	19,73 %.

C-Dipropyl-s-dihydrotetrazin,



10 g Buttersäurehydrazid wurden in der Bombe 8 Stunden lang auf 180° erhitzt, alsdann der Inhalt mit so viel trocknem Äther versetzt, bis sich das gebildete Wasser in demselben aufgelöst hatte. Nachdem das Ganze einige Zeit lang in einer Kältemischung gestanden hatte, wurden die Kristalle abfiltriert. Aus Äther-Alkohol umkristallisiert, wurden glänzende Kristallblättchen vom Schmelzp. 179° erhalten.

Aus 10 g Hydrazid wurden 6,5 g Dihydrotetrazin gewonnen, was einer Ausbeute von 81 % entspricht.

Dipropyl-s-dihydrotetrazin ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwer löslich in Benzol und fast unlöslich in trocknem Äther.

Gibt weder in wäßriger, noch in alkoholischer Lösung mit wäßrigem oder alkoholischem Silbernitrat einen Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von wenig Ammoniak. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung auch beim Erwärmen nicht.

0,2186 g gaben bei 18° und 756 mm 64 ccm N.
0,1584 g gaben 0,3319 g CO_2 und 0,1341 g H_2O.

Berechnet auf $C_8H_{16}N_4$:		Gefunden:
C_8	$= 96 = 57{,}15$	57,14 %
H_{16}	$= 16 = 9{,}52$	9,41 „
N_4	$= 56 = 33{,}33$	33,64 „
M	$= 168 = 100{,}00$	100,19 %.

Symm. sek. Butyrylhydrazid, $C_3H_7CONH—NHCOC_3H_7$.

Wie bei der Darstellung des prim. Hydrazids angegeben, bildet sich beim Erhitzen von Ester mit Hydrazinhydrat neben

Digitized by Google

Buttersäurehydrazid auch etwas symm. sek. Buttersäurehydrazid. Weit größere Mengen erhält man, wenn man einen Überschuß von Ester anwendet und das Erhitzen unter Druck vornimmt.

30 g Buttersäureäthylester wurden mit 5 g Hydrazinhydrat 8 Stunden lang in der Bombe auf 150° erhitzt. Beim Abkühlen schied sich das Dihydrazid zum Teil schon in Kristallen aus. Der Bombeninhalt wurde mit Äther herausgespült, abfiltriert und die Kristalle mit Äther, worin Dibutyrylhydrazid kaum löslich ist, nachgewaschen. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab, daß sich in 100 g trocknem Äther nur etwa 0,4 g Dihydrazid lösen.

Das Filtrat[1]) wurde nach dem Abdestillieren des Äthers, Alkohols und Esters im Vakuum erhitzt, wobei zwischen 120° und 130° bei 18 mm Druck etwas Dipropylfurodiazol überging. Der Rückstand wurde dann aus Alkohol umkristallisiert und so weitere Mengen Dibutyrylhydrazid gewonnen.

Die Ausbeuten waren im allgemeinen schlecht, im besten Fall betrugen sie 27 %, konnten aber erhöht werden, wenn Buttersäureester statt mit Hydrazinhydrat mit Buttersäurehydrazid unter Druck erhitzt wurde. 30 g Hydrazid wurden mit der gleichen Menge Ester 15 Stunden lang im Rohr auf etwa 170° erhitzt. Beim Erkalten schieden sich 15 g Dihydrazid aus; die Mutterlauge wurde eingedampft, der nicht erstarrende Rückstand mit trocknem Äther versetzt und von dem ausgeschiedenen Dihydrazid (7 g) abfiltriert. Aus 30 g Hydrazid wurden so 22 g Dihydrazid gewonnen, was einer Ausbeute von 44 % entspricht.

Bessere Ausbeuten wurden bei Anwendung von Buttersäureanhydrid erzielt.[2])

10,2 g Hydrazid wurden mit 15,8 g Anhydrid in der Bombe 8 Stunden lang auf 120° erhitzt. Die Menge der ausgeschiedenen Kristalle betrug 10 g. Aus dem Filtrat

---

[1]) Bei anderen Versuchen konnte aus demselben Buttersäurehydrazid, Dipropyl-s-dihydrotetrazin, Dipropylpyrrodiazol und einmal auch Buttersäureamid herausgearbeitet werden.

[2]) Ber. 34, 681 (1901).

Digitized by Google

wurden noch 2 g Dihydrazid erhalten. Gesamtausbeute 12 g, was einer Ausbeute von 70 % entspricht, auf Hydrazid berechnet.

Die besten Ausbeuten erhält man aber, wenn man Hydrazinhydrat auf Buttersäureanhydrid unter Kühlung einwirken läßt. Es entsteht neben Dibutyrylhydrazid auch etwas Monohydrazid.

10 g Buttersäureanhydrid wurden in einem Erlenmeyerschen Kolben unter Kühlung tropfenweise mit 3,2 g Hydrazinhydrat versetzt, worauf ein dicker Brei entstand, der saure Reaktion zeigte.

Nachdem mit trocknem Äther ausgespült worden, konnten 4,4 g Dibutyrylhydrazid abfiltriert werden. Die ätherische Mutterlauge wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, wobei ein Gemisch von Benzalbutyrylhydrazid und Benzalazin erhalten wurde.

Die Reaktion scheint nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$2\,\begin{matrix}C_3H_7CO\\C_3H_7CO\end{matrix}\!\!>\!O + N_2H_4,\ H_2O = \begin{matrix}C_3H_7CONH\\|\\C_3H_7CONH\end{matrix} + H_2O + 2C_3H_7COOH.$$

Dibutyrylhydrazid wird erst durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Alkohol rein und vom Schmelzp. 168° erhalten. Siedep. 214° unter einem Druck von 24 mm.

Dibutyrylhydrazid ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther, leicht löslich dagegen in warmem Alkohol.

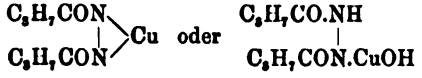
Reduziert ammoniakalische Silberlösung erst auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge.

0,1209 g gaben bei 16° und 748 mm 17,6 ccm N.
0,2473 g gaben 0,5066 g CO_2 und 0,2088 g H_2O.

Berechnet auf $C_8H_{16}N_2O_2$:			Gefunden:
C_8	= 96 =	55,80	55,87 %
H_{16}	= 16 =	9,3	9,38 „
N_2	= 28 =	16,3	16,6 „
O_2	= 32 =	18,6	18,15 „
M	= 172 =	100,00	100,00 %.

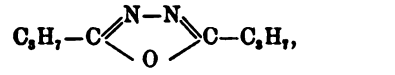
Digitized by Google

Dibutyrylhydrazid liefert in wäßriger Lösung, mit überschüssiger Kupferacetatlösung versetzt, eine Kupferverbindung in Form eines schmutziggrünen Niederschlags, für welche — die Analysen ergaben nur annähernd stimmende Zahlen — vielleicht eine der beiden Formeln



in Betracht zu ziehen ist.

Dipropylfuro(bb$_1$)diazol,



entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dibutyrylhydrazids aus Ester und Hydrazid bezw. Hydrazinhydrat.

Die Mutterlaugen wurden im Vakuum fraktioniert und der von 120°—130° übergehende Anteil besonders aufgefangen. Dieser wurde, da er stark sauer reagierte und sich die Buttersäure auch durch ihren Geruch bemerkbar machte, in Äther aufgenommen und durch Zusatz von gepulvertem Kali säurefrei erhalten. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde fraktioniert und Dipropylfurodiazol als bei 123° und 19 mm Druck übergehende Flüssigkeit gewonnen.

0,2063 g gaben bei 25,5° und 753 mm Druck 34,4 ccm N.

Berechnet auf $C_8H_{14}N_2O$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 18{,}19$	18,88 %.

Dipropylfurodiazol erhält man auch, wenn man Dibutyrylhydrazid mit wasserentziehenden Mitteln, wie $ZnCl_2$ oder Buttersäureanhydrid, erhitzt.

Ein Versuch, Tetrabutyrylhydrazid durch Einwirkung von Buttersäureanhydrid im Überschuß auf Buttersäurehydrazid darzustellen, ergab nur Furodiazol. Ob dieses aus gebildetem Tetrabutyrylhydrazid durch Abspaltung von Buttersäureanhydrid, oder durch die wasserentziehende Wirkung des Buttersäureanhydrids auf Dibutyrylhydrazid entstanden ist, bleibt dahingestellt.

Digitized by Google

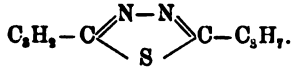
5 g Buttersäurehydrazid wurden mit 30 g Buttersäureanhydrid 2 Tage lang im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. Der Inhalt wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit gepulvertem Kali von Buttersäure und Buttersäureanhydrid befreit, dann eingedunstet. Der Rückstand wurde durchfraktioniert und der bei 227° übergehende Anteil erwies sich als reines Dipropylfurodiazol.

0,2087 g gaben bei 19° und 750 mm Druck 33,0 ccm Stickstoff.
0,1451 g gaben 0,3326 g CO_2 und 0,1162 g H_2O.

Berechnet auf $C_8H_{14}N_2O$:		Gefunden:
C_8 = 96 =	62,34	62,51 %
H_{14} = 14 =	9,09	8,9 „
N_2 = 28 =	18,19	17,93 „
O = 16 =	10,38	11,66 „
M = 154 =	100,00	100,00 %.

Dipropylfurodiazol ist eine farblose Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 227° und unter 19 mm Druck bei 123° siedet. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis. Reduziert ammoniakalische Silberlösung selbst beim Kochen nicht und ist gegen Alkalien und Säuren bei kürzerem Erhitzen beständig. Mit Quecksilberchloridlösung gibt Dipropylfurodiazol eine milchige Emulsion, nicht wie Dimethyl- und Diäthylfurodiazol einen weißen Niederschlag.

Dipropylthio(bb$_1$)diazol,



6 mal je 5 g Dibutyrylhydrazid wurden mit je der fünffachen Menge pulverisiertem Phosphorpentasulfid innig verrieben und im Vakuum im Fraktionierkolben erhitzt, zuerst ganz schwach, um die Reaktion einzuleiten, worauf sich die Masse unter starker Schwefelwasserstoffentwickung verflüssigt, zuletzt bis 200°. Es wurden insgesamt 10 g Destillat erhalten, aus welchem beim Fraktionieren unter vermindertem Druck Dipropylthiodiazol rein gewonnen wurde.

Dipropylthiodiazol geht unter 13 mm Druck bei 127° unzersetzt über.

Digitized by Google

0,2030 g ergaben nach Carius 0,2827 g $BaSO_4$.

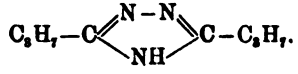
0,1770 g gaben bei 17° und 755 mm Druck 25,8 ccm N.

0,2625 g gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,5376 g CO_2 und 0,2006 g H_2O.

Berechnet auf $C_8H_{14}N_2S$:			Gefunden:
C_8	= 96 =	56,47	55,85 %
H_{14}	= 14 =	8,23	8,49 „
N_2	= 28 =	16,5	16,79 „
S	= 32 =	18,8	19,15 „
M	= 170 =	100,00	100,28 %.

Dipropylthiodiazol ist eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, die sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Wasser löst. Verändert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht. Die konzentrierte wäßrige Lösung gibt sowohl mit starker Silbernitratlösung, wie mit Quecksilberchloridlösung einen weißen Niederschlag.

Dipropylpyrro(bb$_1$)diazol,



10 g Dibutyrylhydrazid wurden mit 100 g Chlorzinkammoniak innig verrieben und am Rückflußkühler 3 Stunden lang im Luftbad auf 250° erhitzt. Die geschmolzene und nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde nach Zertrümmerung des Kolbens fein gepulvert, zuerst mit Alkohol und dann mehrmals mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. In die vereinigten Lösungen wurde längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis aus einer Probe bei weiterem Einleiten kein Schwefelzink mehr ausfiel. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert und einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich, dann mit Natriumkarbonat neutralisiert und zur Trockne verdampft. Der ölige Rückstand wurde nun wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, das alkoholische Filtrat eingedunstet und der Rückstand mit trocknem Äther ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 2 g eines Öles zurück, welches nach einiger Zeit erstarrte. Um das so erhaltene Pyrrodiazol zu reinigen, wurde es in wenig Äther gelöst und in einer Kältemischung

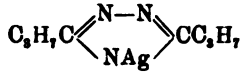
Digitized by Google

einige Zeit stehen gelassen, wobei sich noch geringe Mengen eines festen Körpers abschieden, der an seinem Schmelzp. 167° als Dihydrazid erkannt wurde.

Dipropyldiazol selbst nach weiterem Eindunsten durch Ausfrierenlassen rein darzustellen, gelang bei der geringen Menge nicht. Die ätherische Lösung wurde daher eingedunstet. Eine Stickstoffbestimmung des Rohproduktes ergab nur annähernd stimmenden Wert, anstatt berechnet 27,45 % N nur 25,41 %.

Schon reiner wurde das Silbersalz dargestellt. Die ölige Masse wurde in Wasser gelöst, einige Tropfen Ammoniak zugesetzt und mit einem Überschuß von wäßriger Silbernitratlösung gefällt. Das weiße Silbersalz wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Die Analyse ergab annähernd auf die Formel



stimmende Werte.

0,2432 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,0991 g Ag.
0,1160 g gaben bei 22° und 758 mm Druck 16,8 ccm. N.

Berechnet auf $C_8H_{14}N_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 108 = 41,51	40,75 %
N_2 = 28 = 16,9	16,36 „.

Dipropylpyrrodiazol selbst konnte analysiert und genauer untersucht werden, nachdem es in größerer Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dihydrazids aus Hydrazinhydrat und Ester erhalten war.

Der bei der Darstellung des Dibutyrylhydrazids von dem sich fest ausscheidenden Dihydrazid getrennte Bombeninhalt wurde im Vakuum fraktioniert, wobei zwischen 120° und 130° Furodiazol und später bei 179° und 15 mm Druck ein in der Vorlage erstarrendes Öl überging. Eine Stickstoffbestimmung des letzteren ergab ungefähr den Stickstoffgehalt des Dipropylisodihydrotetrazins.

0,2810 g gaben bei 26° und 756 mm Druck 82,0 ccm N.

Berechnet auf $C_8H_{16}N_4$:	Gefunden:
N_4 = 56 = 33,33	32,22 %.

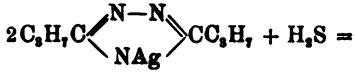
Digitized by Google

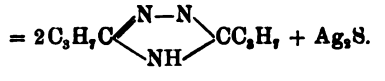
Bei weiterem Durchfraktionieren sank der Stickstoffgehalt andauernd, bis endlich eine unter 15 mm Druck bei 176° konstant siedende Fraktion den Stickstoffgehalt des Dipropylpyrrodiazols zeigte.

0,1290 g gaben bei 26° und 757 mm Druck 32,1 ccm N.

Berechnet auf $C_8H_{16}N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 42 = 27{,}45$	27,5 %.

Es scheint sich also Dipropylpyrrodiazol auch durch längeres Erhitzen von Dipropyl-s-dihydrotetrazin zu bilden. Letzteres dürfte durch Kondensation aus zunächst gebildetem Monohydrazid entstanden sein. Nach Pinner kann man nun Dihydrotetrazine durch salpetrige Säure in Pyrrodiazole überführen. Deshalb wurde der von 170°—180° übergehende Anteil, welcher im wesentlichen wohl aus unverändertem Dihydrotetrazin bestand, in Wasser gelöst und bis zur Sättigung gasförmige salpetrige Säure eingeleitet. Um das freie Dipropylpyrrodiazol aus der salpetersauren Lösung zu erhalten, wurde dieselbe mit Ammoniak versetzt und das sich ausscheidende Öl mit Äther aufgenommen, um dann nach Abdampfen des Äthers in Wasser gelöst und mit Ammoniak und Silbernitrat fraktioniert als Silbersalz gefällt zu werden. Diejenigen Fraktionen, deren Silbergehalt annähernd auf den für Dipropylpyrrodiazol berechneten stimmte, wurden vereinigt, fein pulverisiert, in trocknem Äther suspendiert und in diesen $^3/_4$ Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, um das Salz in Schwefelsilber und Dipropylpyrrodiazol zu zerlegen:





Von ersterem wurde abfiltriert, die ätherische Lösung des Dipropylpyrrodiazols mit Chlorcalcium getrocknet und alsdann eingedampft. Der Rückstand wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt und Dipropylpyrrodiazol als kristallinisch erstarrte Masse erhalten. Der Siedepunkt liegt unter 16 mm Druck bei 177°.

Digitized by Google

I. 0,1271 g gaben bei 21° und 757 mm Druck 31,0 ccm N.
II. 0,1400 g gaben bei 24° und 756 mm Druck 34,6 ccm N.
0,1514 g gaben 0,3488 g CO_2 und 0,1330 g H_2O.

	Berechnet auf $C_8H_{15}N_3$:		Gefunden: I.	II.
C_8	= 96 =	62,75	—	62,83 %
H_{15}	= 15 =	9,8	—	9,76 „
N_3	= 42 =	27,45	27,66	27,56 „
M	= 153 =	100,00		100,15 %.

Dipropylpyrrodiazol schmilzt bei 70°. An der Luft zieht es begierig Wasser an, ist leicht in Wasser, Eisessig, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol löslich. Das Silbersalz erhält man auf Zusatz ammoniakalischer Silbernitratlösung; dasselbe ist in Ammoniak wenig oder gar nicht löslich.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

30. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen;

von

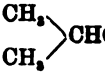
R. Stollé.

XI. Abhandlung: Über die Überführung der Isobuttersäure in heterocyklische Verbindungen;

von

Leo Gutmann.[1])

Isobutyrylhydrazid,



$(CH_3)_2CHCONHNH_2$.

15 g Hydrazinhydrat wurden mit 20 g Isobuttersäureäthylester in einem Erlenmeyerschen Kolben am Rückflußkühler 3 Tage lang gekocht. Beim Erkalten schieden sich glänzend weiße Nadeln aus, die aus Äther-Alkohol umkristallisiert wurden.

0,1819 g Substanz gaben 44,1 ccm N bei 17° und 742 mm Druck.
0,1467 g Substanz gaben 0,1300 g H_2O und 0,2545 CO_2.

	Berechnet für $C_4H_{10}ON_2$:	Gefunden:
C	47,06	47,32 %
H	9,80	9,85 „
N	27,45	27,47 „.

Isobutyrylhydrazid ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in trocknem Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 104°. Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-

[1]) Vgl. L. Gutmann: „Über Abkömmlinge der (bb$_1$)-Diazole." Inaug.-Diss. Heidelberg 1903. (Druck von Moriell).

Digitized by Google

lösung schon in der Kälte nach wenigen Sekunden, Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.

Benzalisobutyrylhydrazid,

wurde durch Schütteln des Hydrazids mit Benzaldehyd in wäßriger Lösung erhalten und aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert. Schwach gelb gefärbte feine Nädelchen vom Schmelzp. 103°.

0,1358 g Substanz gaben bei 24° und 757 mm Druck 18,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	14,74	14,89 %.

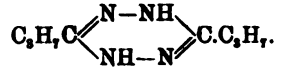
Acetonisobutyrylhydrazid,

scheidet sich aus der Lösung von Isobutyrylhydrazid in wenig heißem Aceton beim Erkalten aus und wird durch einmaliges Umkristallisieren aus Aceton gereinigt. Ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther und Aceton. Schmelzpunkt 90—91°. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen.

0,1658 g Substanz gaben 29,8 ccm N bei 752 mm Druck und 24°.
0,1215 g Substanz gaben 21,8 ccm N bei 756 mm Druck und 23°.

	Berechnet für $C_7H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	19,72	19,93 %
N	19,72	20,11 „ .

C-Diisopropyl-s-dihydrotetrazin,



6,4 g Monohydrazid wurden in der Bombe auf 270° erhitzt, der kristallinisch erstarrte Inhalt von der anhaftenden

Digitized by Google

Flüssigkeit durch Absaugen befreit und aus Äther-Alkohol umkristallisiert. Weiße glänzende Blättchen, die bei 221° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,1153 g Substanz gaben 34 ccm N bei 21° und 758 mm Druck.
0,1552 g Substanz gaben 0,1308 g H_2O und 0,3299 g CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_4$:	Gefunden:
C	57,14	57,97 %
H	9,52	9,36 „
N	33,33	33,47 „.

Diisopropyldihydrotetrazin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther. Gibt mit Silbernitratlösung auch auf Zusatz von Ammoniak kein schwer lösliches Silbersalz, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Erhitzen oder auf Zusatz von etwas Natronlauge nicht.

Diisobutyrylhydrazid,

20 g Isobuttersäureanhydrid wurden mit 6,4 g Hydrazinhydrat tropfenweise in der Kälte unter stetigem Umrühren versetzt, was von starker Wärmeentwicklung begleitet war.

Das Gemisch wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sich beim Erkalten 10 g Diisobutyrylhydrazid als weiße Kristallmasse abschieden. Diese wurde aus Alkohol umkristallisiert und so analysenreines Dihydrazid in feinen weißen verfilzten Nädelchen erhalten.

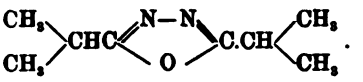
Diisobutyrylhydrazid schmilzt bei 239°, ist in heißem Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich und in Äther unlöslich.

0,1937 g Substanz gaben 27,3 ccm N bei 16° und 756 mm Druck.
0,1431 g Substanz gaben 0,1221 g H_2O und 0,2934 g CO_2.

	Berechnet für: $C_8H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
C	55,81	55,92 %
H	9,30	9,48 „
N	16,28	16,35 „.

Digitized by Google

Diisopropylfuro(bb$_1$)diazol,



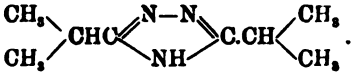
5 g Diisobutyrylhydrazid wurden mit 10 g Isobuttersäureanhydrid in der Bombe auf 150° 2 Tage lang erhitzt. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und zur Entfernung von Isobuttersäure und Isobuttersäureanhydrid mit pulverisiertem Kali über Nacht stehen gelassen. Nach Verdampfen des Äthers wurde die Flüssigkeit unter gewöhnlichem Druck fraktioniert.

Diisopropylfurodiazol siedet bei 209°, ist löslich in Wasser, Alkohol und Äther, gibt mit Quecksilberchloridlösung einen weißen Niederschlag, und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nicht. Durch längeres Kochen mit Natronlauge wird es aufgespalten.

0,2869 g Substanz gaben 46,1 ccm N bei 20° und 761 mm Druck.
0,1571 g Substanz gaben 0,1814 g H_2O und 0,3604 g CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{14}ON_2$:	Gefunden:
C	62,34	62,56 %
H	9,09	9,29 „
N	18,18	18,40 „.

Diisopropylpyrro(bb$_1$)diazol,



5 g Diisobutyrylhydrazid wurden mit 30 g Chlorzinkammoniak innig verrieben und längere Zeit auf 360° erhitzt. Der erkaltete und zu einer festen Masse erstarrte Rückstand wurde gepulvert und mit verdünnter Natronlauge digeriert, welches Verfahren öfters wiederholt werden mußte, um möglichst vollständige Lösung zu erzielen. Das Filtrat wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Zink befreit, zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und einige Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn

Digitized by Google

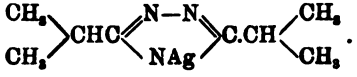
kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr wahrzunehmen war, wurde die Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisiert und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde fein zerrieben und einigemale mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholischen Auszüge wurden vereinigt und eingedunstet. Die so gewonnene, noch anorganische Substanz enthaltende Masse wurde mit trocknem Äther einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Filtrieren und Eindunsten der ätherischen Lösung wurde ungefähr 0,8 g an unreinem Diisopropylpyrrodiazol als weiße Kristallmasse erhalten, die mit trocknem Äther ausgewaschen wurde. Wegen der geringen Menge und der Löslichkeit der Substanz in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wurde eine Stickstoffbestimmung der nicht umkristallisierten Substanz ausgeführt, welche nur annähernd stimmenden Wert ergab.

0,0824 g Substanz gaben bei 25° und 755 mm Druck 18,8 ccm N.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2$:	Gefunden:
N	27,45	25,28 %.

Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag zwischen 140° bis 150°. Zur Identifizierung des Diisopropylpyrrodiazols wurde die bei einem zweiten Versuche erhaltene Substanz in das Silbersalz übergeführt.

Diisopropylpyrro(bb$_1$)diazolsilber,



Diisopropylpyrrodiazol (nach vorstehender Vorschrift gewonnenes Rohprodukt) wurde in verdünntem Alkohol aufgenommen, mit wenig Ammoniak versetzt und mit alkoholischer Silbernitratlösung ausgefällt, das Silbersalz mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

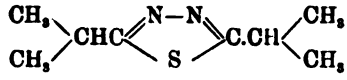
0,1494 g Substanz gaben 0,061 g Silber.
0,1045 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 28° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{14}N_2Ag$:	Gefunden:
Ag	41,50	40,82 %
N	16,15	15,50 „.

Digitized by Google

Diisopropylpyrrodiazolsilber ist in überschüssigem Ammoniak löslich und wird bei längerem Stehen in ammoniakalischer Lösung nicht verändert.

Diisopropylthio(bb$_1$)diazol,



5 g Diisobutyrylhydrazid wurden mit 30 g Phosphorpentasulfid innig verrieben und im Vakuum langsam und vorsichtig erhitzt. Bei etwa 90° begann die Masse unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu schmelzen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Temperatur allmählich erhöht. Zwischen 110° und 127° bei 27 mm Druck ging eine gelb gefärbte Flüssigkeit über, die dann im Vakuum fraktioniert wurde. Der bei 126° und 27 mm Druck übergehende Anteil ergab auf Dipropylthiodiazol stimmende Werte.

0,1514 g Substanz gaben 0,2056 g Baryumsulfat.
0,1268 g Substanz gaben 17,9 ccm N bei 19,5° und 762 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{14}N_2S$:	Gefunden:
N	16,47	16,30 %
S	18,82	18,68 „.

Hellgelbe Flüssigkeit von eigentümlichem, dem des Hollundermarks sehr ähnlichem Geruch. Siedet bei 126° und 27 mm Druck, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nicht. In konzentrierter wäßriger Lösung gibt Diisopropylthiodiazol auf Zusatz von Quecksilberchlorid oder Silbernitrat weiße Niederschläge.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

31. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen;

von

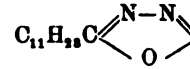
R. Stollé.

XII. Abhandlung: Über die Überführung des sek. symm. Laurinsäurehydrazids in $\beta\beta_1$-Diazolabkömmlinge;

von

Christian Schätzlein.[1])

Diundekylfuro($\beta\beta_1$)diazol,



3 g symm. sek. Laurylhydrazid wurden in einem Schwanzkolben unter vermindertem Druck erhitzt, wobei in der Vorlage zunächst Wassertröpfchen wahrnehmbar waren. Kurz bevor die ersten Tropfen des Destillats übergingen, überzog sich die Vorlage mit einer ganz geringen Menge eines weißen Sublimats vom Schmelzp. 66°—67°. Erst dann destillierte das Furodiazol bei 22 mm und 275° über und erstarrte in der Vorlage zu einer gelblich gefärbten Masse vom Schmelzp. 54°. Dieselbe kristallisierte aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in schönen, sich zu federartigen Gebilden vereinigenden Nadeln, die nach dem Absaugen und Trocknen als silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 56° gewonnen wurden.

0,2025 g lieferten, mit CuO verbrannt, bei 20° und 756 mm 18,2 ccm N, entsprechend 0,01502 g N.

---

[1]) Vgl. Chr. Schätzlein: „Über das Hydrazid der Laurinsäure." Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. (Druck von K. Rössler).

Digitized by Google

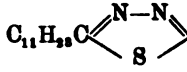
0,1953 g lieferten, mit CuO verbrannt, 0,5460 g CO_2 und 0,2136 g H_2O, entsprechend 0,1489 g C und 0,02394 g H.

Berechnet für $C_{24}H_{40}ON_2$:			Gefunden:
C_{24}	= 288 =	76,19	76,24 %
H_{40}	= 46 =	12,17	12,26 „
N_2	= 28 =	7,41	7,42 „
O	= 16 =	4,23	4,08 „
M	= 378 =	100,00	100,00 %.

Bisundekylfurodiazol ist in kaltem Alkohol wenig, dagegen leicht in heißem und in Äther löslich, unlöslich in Wasser.

Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Bisundekylfurodiazol wieder in Dilaurylhydrazid zurückverwandelt.

Diundekylthio($\beta\beta_1$)diazol,



3 g Dihydrazid wurden mit 10 g Phosphorpentasulfid innig verrieben und in einem Kolben eine Stunde lang im Luftbad auf 160° erhitzt, wobei Reaktion schon bei 95° unter Schwefelwasserstoffentwicklung eintrat. Die erkaltete Masse wurde in einer Porzellanschale nach und nach zur Zersetzung noch unveränderten Phosphorpentasulfids mit verdünnter Natronlauge behandelt. Nach eintägigem Stehen wurde abfiltriert und der Rückstand unter Zusatz von Tierkohle mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, wobei sich Bisundekylthiodiazol in federartigen Massen abschied, die sich beim Absaugen zu silberglänzenden Schuppen vereinigten und den Schmelzp. 49° zeigten.

0,2051 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 19,5° u. 760 mm 12,9 ccm N, entsprechend 0,01477 g N.

0,1541 g lieferten nach der Oxydation mit Salpetersäure durch Fällung mit Chlorbaryum 0,0935 g $BaSO_4$, entsprechend 0,01284 g S.

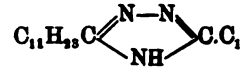
Berechnet für $C_{24}H_{46}SN_2$:	Gefunden:
N = 7,04	7,20 %
S = 8,06	8,33 „.

Bisundekylthiodiazol ist in heißem Alkohol und Äther leicht, schwer in kaltem Alkohol löslich und unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer

Digitized by Google

Silbernitratlösung keinen Niederschlag, reduziert ammoniakalische Silberlösung auch beim Kochen nicht.

Diundekylpyrro($\beta\beta_1$)diazol,



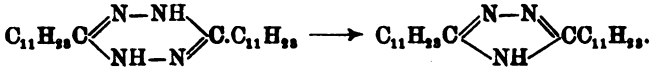
Laurinsäurehydrazid wurde im geschlossenen Rohr zehn Stunden lang auf 300° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde mit trocknem Äther gewaschen, wobei ein rein weißer Körper vom Schmelzp. 85° zurückblieb. Aus verdünntem Alkohol kristallisierte das Pyrrodiazol in mikroskopisch kleinen Nädelchen vom Schmelzp. 89°.

0,2058 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 746 mm 21,6 ccm N, entsprechend 0,02413 g N.

Berechnet für $C_{24}H_{47}N_3$:	Gefunden:
N = 11,66	11,72 %.

Diundekylpyrrodiazol ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser, verdünnter Säure und Alkali. Versetzt man die alkoholische Lösung mit alkoholischem Silbernitrat, so tritt geringe Trübung wohl durch Bildung einer Silberverbindung ein.

Dasselbe ist offenbar aus zunächst gebildetem Diundekyl-s-dihydrotetrazin durch den Einfluß der hohen Temperatur entstanden, was dem von Pinner beobachteten Übergang der Dihydrotetrazine in Triazole bei Einwirkung salpetriger Säure entspricht. Erhitzt man Diundekyl-s-dihydrotetrazin vom Schmelzp. 142° im Vakuum auf 250°, so läßt sich aus dem Destillat Diundekylpyrro($\beta\beta_1$)diazol vom Schmelzp. 89° durch wiederholtes Umkristallisieren gewinnen:



Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

32. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen;

von

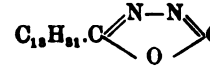
R. Stollé.

XIII. Abhandlung: Dipentadekylfurodiazol und Dipentadekylthiodiazol;

von

F. H. Dellschaft.[1])

Dipentadekylfurodiazol,



5 g Dipalmitylhydrazid[2]) wurden in einem Schwanzkolben unter vermindertem Druck erhitzt, wobei in der Vorlage zunächst Wasserdampf, dann braune Dämpfe und ein die Wandungen als weißer Hauch bedeckendes Sublimat wahrnehmbar waren. Bei 215° und 15 mm Druck ging Dipentadekylfurodiazol als ein in der Vorlage zu einer gelblichen Masse erstarrendes Öl über, wurde in Alkohol gelöst und einige Zeit lang mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat schied beim Erkalten federartig vereinigte Kristalle aus, die auf dem Filter zu silberglänzenden Häutchen zusammengedrückt wurden. Die Ausbeute betrug 60 %.

Beim Einengen der Mutterlauge wurde ein pulveriger Niederschlag und eine Anzahl einige Millimeter langer, gelb-

---

[1]) Vgl. F. H. Dellschaft: „Über das Hydrazid und Azid der Palmitinsäure." Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. (Druck von J. Hörning).

[2]) Dies. Journ. [2] 64, 428 (1901).

Digitized by Google

licher Nadeln erhalten. Die letzteren wurden nach dem Trocknen von dem Pulver mechanisch getrennt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sie bildeten lange, flache, durchsichtige, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 118°. Diese, sowie der pulverige Niederschlag, wurden nicht näher untersucht.

Dipentadekylfurodiazol ist unlöslich in Wasser, leicht in Äther und heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich, schmilzt bei 72° und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nicht.

0,1167 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3342 g CO_2 u. 0,1342 g H_2O, entsprechend 0,09115 g C und 0,01491 g H.

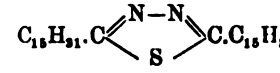
0,2247 g gaben, mit CuO verbrannt, 11,4 ccm N bei 18° u. 750 mm, entsprechend 0,01329 g N.

Berechnet für $C_{32}H_{62}N_2O$:			Gefunden:
C_{32}	= 384 =	78,37	78,11 %
H_{62}	= 62 =	12,65	12,78 „
N_2	= 28 =	5,71	5,91 „
O	= 16 =	3,27	3,20 „
	490 =	100,00	100,00 %.

Dipentadekylfurodiazol wird bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol unter Wasseraufnahme in Dipalmitylhydrazid zurückverwandelt, während es gegen verdünnte wäßrig-alkoholische Natronlauge auch bei längerem Kochen beständig ist.

Versuche, Bispentadekylpyrrodiazol durch Erhitzen von Dipalmitylhydrazid mit Chlorzinkammoniak zu gewinnen, ergaben, indem letzteres nur wasserentziehend wirkte, ausschließlich Bispentadekylfurodiazol.

Dipentadekylthiodiazol,



3,3 g Dipalmitylhydrazid wurden mit 10 g Phosphorpentasulfid innig verrieben und im Luftbad eine Stunde lang auf 170° erhitzt. Umsetzung unter Schwefelwasserstoffentwicklung trat schon bei etwa 100° ein. Der Rückstand wird (am besten nach Zertrümmerung des Kolbens) mit verdünnter Natronlauge digeriert und mehrmals unter Zusatz von Tierkohle aus Alko-

Digitized by Google

hol[1]) umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem, bei 60° schmelzendem Dipentadekylthiodiazol betrug etwa 0,5 g (= 15 % der Theorie). Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie bei Furodiazol.

0,1940 g lieferten nach der Oxydation mit HNO_3 durch Fällung mit $BaCl_2$ 0,0926 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0127 g S.

0,1387 g lieferten, mit CuO und Bleichromat verbrannt, 0,3865 g CO_2 und 0,1514 g H_2O, entsprechend 0,10541 g C und 0,01682 g H.

0,1496 g gaben, mit CuO verbrannt, 7,1 ccm N bei 9° und 764 mm, entsprechend 0,00858 g N.

Berechnet für $C_{32}H_{62}N_2S$:			Gefunden:
C_{32}	= 384 =	75,89	75,99 %
H_{62}	= 62 =	12,25	12,13 „
N_2	= 28 =	5,53	5,74 „
S	= 32 =	6,33	6,55 „
	506 =	100,00	100,41 %.

[1]) Aus den Mutterlaugen wurden auch hier die gelben Nädelchen vom Schmelzp. 118° gewonnen.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

33. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen;

von

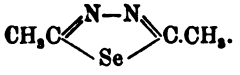
R. Stollé.

XIV. Abhandlung: Über Seleno(bb$_1$)diazole;

von

Leo Gutmann.[1])

Dimethylseleno(bb$_1$)diazol,



10 g Diacethydrazid wurden mit 30 g Phosphorpentaselenid innig verrieben und im Säbelkolben unter vermindertem Druck erhitzt.

Schon bei 75° begann lebhafte Selenwasserstoffentwicklung und bei höherer Temperatur ging eine zähflüssige Masse über, welche durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt wurde. Der flüssig bleibende Vorlauf bestand aus Dimethylfurodiazol, während die bei 121° und 23 mm Druck übergehende Fraktion erstarrte, zur Befreiung von Dimethylfurodiazol auf einem Tonteller abgepreßt und

---

[1]) Vgl. L. Gutmann: „Über Abkömmlinge der (bb$_1$)-Diazole." Inaug. Diss. Heidelberg 1908. (Druck von Moriell).

Digitized by Google

mit wenig absolutem Alkohol ausgewaschen wurde. Die Ausbeute an Dimethylselenodiazol betrug 11 %, an Dimethylfurodiazol 45 %.

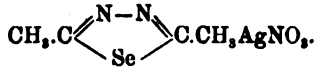
Dimethylselenodiazol wurde so als kristallinisch erstarrte Masse vom Schmelzpunkt 77° erhalten, ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Verändert ammoniakalische Silbernitratlösung nicht, während die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sich beim Erwärmen grün färbt.

0,0649 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 23,5° und 759 mm Druck.
0,1016 g Substanz gaben 0,0360 g H_2O und 0,1123 g CO_2.
0,1922 g Substanz gaben 0,0919 g Selen.

	Berechnet für $C_4H_6N_2Se$:	Gefunden:
C	29,81	30,14 %
H	3,73	3,94 „
N	17,39	17,67 „
Se	49,07	47,82 „.

Das Selen wurde nach der Methode von P. Jannasch wie folgt bestimmt: Die Substanz wurde in der Bombe mit rauchender Salpetersäure oxydiert und das Oxydationsprodukt unter Zusatz von chemisch reinem Chlornatrium auf dem Wasserbade nicht ganz zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und unter Zusatz von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin am Rückflußkühler sechs Stunden lang gelinde gekocht. Hierauf wurde die Lösung 24 Stunden lang stehen gelassen. Das sich ausscheidende Selen wurde auf ein bei 100° getrocknetes Filter gebracht und sorgfältig ausgewaschen, dann samt dem Filter bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Dimethylselenodiazol-Silbernitrat,



Versetzt man eine konzentrierte alkoholische Lösung von Dimethylselenodiazol mit alkoholischer Silbernitratlösung, so

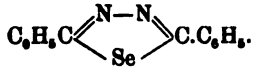
Digitized by Google

entsteht ein aus mattglänzenden Blättchen bestehender Niederschlag, eine Doppelverbindung von Dimethylseleno(bb$_1$)diazol mit Silbernitrat.

0,2106 g Substanz gaben 23,3 ccm N bei 19° und 754 mm Druck.
0,1391 g Substanz gaben 0,0453 g Ag.

	Berechnet für $C_4H_6N_2SeAgNO_3$:	Gefunden:
Ag	32,63	32,56 %
N	12,69	12,61 „ .

Diphenylseleno(bb$_1$)diazol,



10 g Dibenzhydrazid wurden mit der vierfachen Menge Phosphorpentaselenid innig verrieben und im Vakuum auf etwa 250° erhitzt.

Die Reaktion verlief nicht sehr glatt und lieferte nur geringe Ausbeute an Diphenylselenodiazol, indem durch die wasserentziehende Wirkung des Phosphorpentaselenids der größte Teil des Dibenzhydrazids in Diphenylfurodiazol umgewandelt wurde.

Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Natronlauge digeriert, wodurch Phosphorsäure und überschüssiges Phosphorpentaselenid entfernt wurden. Der Rückstand, aus Diphenylfurodiazol und Diphenylselenodiazol bestehend, wurde in Alkohol aufgenommen und zur Entfernung des Diphenylfurodiazols mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, bis kein Niederschlag von Diphenylfurodiazolsilbernitrat mehr entstand. Dann wurde sofort filtriert, und das Filtrat mit viel Wasser versetzt, wobei Diphenylselenodiazol schön weiß ausfiel. Die getrocknete Substanz wurde unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

0,1451 g Substanz gaben 18,5 ccm N bei 28° und 750 mm Druck.
0,0832 g Substanz gaben 0,0284 g H_2O und 0,1827 g CO_2.
0,0851 g Substanz gaben 0,0239 g Selen.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2Se$:	Gefunden:
C	58,95	59,89 %
H	3,51	3,79 „
N	9,82	10,08 „
Se	27,72	28,08 „.

Diphenylselenodiazol kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, Fischschuppen ähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 156°. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Äther, beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien auch in der Hitze, verändert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht.

Digitized by Google

Thermochemische Studien;

von

Daniel Lagerlöf.

(Fortsetzung.)

Kapitel 9. Zahlenbeziehungen zwischen den Kalorienkonstanten. Der numerische Wert der Konstanten: fC, $w_{c.c}$ und w_2, w_1', fH_2 und fCH_4.

Von dem eben hergeleiteten Werte $fc = 129{,}6$ Kal. ausgehend, finden wir $w_{c.c}$ oder die Spaltungswärme (pro Atom) des Kohlenstoffmoleküls gemäß der Beziehung: $w_{c.c} = fc - fC$. Es gilt jetzt zu entscheiden, welcher Wert für fC, die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffatoms, gewählt werden soll.

Berthelot wendet, wie bekannt, den Wert $fC = 97{,}6$ Kal. an, Thomsen aber den von Favre und Silbermann durch Verbrennung von Holzkohle ermittelten Wert: 96,96 Kal.[1]) Wir haben selbst früher mit gutem Erfolg den Wert $fC = 97{,}2$ Kal., einem Gewichtsteile Kohlenstoff = 81 K (= 8,1 Kal.) entsprechend, welcher Wert von P. Klason bei Berechnung der Verbrennungswärme der Brennmaterialien benutzt wurde[2]), angewendet. Die diesen Werten von fC entsprechenden Werte von $w_{c.c}$ wären:

$$fC = 97{,}6. \quad w_{c.c} = 129{,}6 - 97{,}6 = 32{,}0 \text{ Kal.}$$
$$fC = 96{,}96. \quad w_{c.c} = 129{,}6 - 96{,}96 = 32{,}64 \text{ „}$$
$$fC = 97{,}2. \quad w_{c.c} = 129{,}6 - 97{,}2 = 32{,}4 \text{ „}.$$

Es ist ganz auffällig, daß in der letzten Gleichung sowohl die Zahl 129,6 als die Zahl 97,2 Multipla von 32,4 sind, indem $129{,}6 = 4.32{,}4$ und $97{,}2 = 3.32{,}4$ sind. Dieses bedeutet, daß:

$$fc = 4w_{c.c} (= 4w_2) \text{ und } fC = 3w_{c.c} (= 3w_2) \text{ ist.}$$

---

[1]) Th. U., II, 283.

[2]) Jubiläumsheft von „Teknisk Tidskrift". Stockholm 1896. S. 63.

Digitized by Google

Dieses scheint uns viel mehr als eine Zufälligkeit zu sein, da der Kohlenstoff ein konstant vierwertiges Element ist, und wir nahmen — bei der Entdeckung dieser Zahlenbeziehungen — nicht einen Augenblick Anstand, von der Stunde an die Zahlenwerte:

$$fc = 129{,}6 \text{ Kal.}, \quad fC = 97{,}2 \text{ Kal.}, \quad w_{c.c} = w_2^{Vw} = 32{,}4 \text{ Kal.}$$

zu benutzen, besonders da der Wert 97,2 zwischen den von Berthelot bezw. von Favre und Silbermann gefundenen Werten liegt, also innerhalb der experimentellen Grenzen. Dieses Resultat formulieren wir im folgenden Satze:

Die Spaltungswärme (pro Atom) des Kohlenstoffmoleküls bezw. die Verbrennungswärme der doppelten Kohlenstoffbindung ist gleich $^1/_4$ der Verbrennungswärme des isolierten oder gleich $^1/_3$ der Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffatoms.

Da so einfache Beziehungen zwischen den Konstanten fc, fC und $w_{c.c}$ entdeckt wurden, so liegt es nahe zu untersuchen, ob nicht auch die übrigen kalorischen Konstanten oder richtiger Fundamentalkonstanten zu den oben genannten und zu einander in einem ebenso einfachen Verhältnisse stehen.

Zuerst betrachten wir die einfache Kohlenstoffbindung des Äthans, für welche wir oben den Wärmewert 3,54 Kal. nach Berthelot und 4,34 Kal. nach Thomsen gefunden haben (s. die Tab. 1). Berechnen wir jetzt, mit Anwendung unseres letzten Wertes: $fC = 97{,}2$ Kal., die Σw für das Äthan, bedenkend, daß:

$$\Sigma w \binom{m,n}{Vw} = m f C + n . f k_c k . V + (n/2 + 2)\, 0{,}29 - \text{exp. } f C_m H_n k . D$$

ist, wobei

$$f k_c k . V = {}^1/_4 [f C H_4 k . V - f C] = {}^1/_4 [f C H_4 k . D - 4 . 0{,}29 - f C]$$

ist, so finden wir, mit Anwendung von Berthelots und Matignons Wert: $fCH_4 k . D = 213{,}5$ Kal., für die im Äthan enthaltene einfache Kohlenstoffbindung den Wert:

$$w' = 3{,}74 \text{ Kal.}$$

Bemerkt werden muß betr. dieses Wertes, daß, wenn Berthelots $fCH_4 k . D$ um eine Kleinigkeit, etwa a Kal., zu hoch oder zu niedrig ist, w' dadurch umgekehrt um $n/4 . a$ Kal. zu niedrig oder zu hoch wird, was aus der Gleichung:

Digitized by Google

$$\Sigma w_{V_w} = \text{Exp.} f C_m H_n k.D - [m.fC + n.fh_c k.V + (n/2 + 2/0{,}29)]$$

in Verbindung mit der Gleichung:

$$fh_c k.V = {}^1/_4 [fCH_4 k.D - 1{,}16 - fC]$$

am deutlichsten hervorgeht.

Nach Berthelot wird, wie gesagt, das w' des Äthans = 3,54 Kal., und mit unserem eben gefundenen Werte $fC = 97{,}2$ nebst Berthelots $fCH_4 k.D = 213{,}5$ Kal. erhielten wir: $w' = 3{,}74$ Kal.

Betrachten wir nun näher die Zahl 32,4, von welcher fc und fC Multipla sind, so finden wir leicht, daß sie die Ziffersumme 9 hat und daß deren zwei letzte Ziffern eine durch 4 teilbare Zahl bilden. Die Zahl 32,4 muß also durch das Produkt 4.0,9 gerade teilbar sein, und in der Tat finden wir, daß die Konstanten $w_{a.c}$, fc und fC Multipla von 3,6 sind, indem $w_{a.c} = 9.3{,}6$, $fc = 36.3{,}6$ und $fC = 27.3{,}6$ sind.

Unter solchen Verhältnissen nehmen wir hier ebenso wenig wie betr. der Wahl der Konstanten fc, fC und $w_{a.c}$ Anstand, und wir werden deshalb künftig in allen thermochemischen Rechnungen für die im Äthan enthaltene einfache Kohlenstoffbindung den Wert:

$$w' = 3{,}6 \text{ Kal.}$$

benutzen, gewählt innerhalb der Grenze der experimentellen Bestimmungen und auf Grund bestehender Zahlenbeziehungen zwischen den kalorischen Fundamentalkonstanten.

Unter Mithilfe dieser „multiplen Proportionen", deren Realität man nach solchen Zahlen nicht gut bezweifeln kann, gelingt es, wie sich zeigt, sehr leicht, für die Kalorienkonstanten richtige Werte zu wählen. Da die Zahl 3,6, welche wir die kalorische Grundzahl nennen können, eine Stelle (Dezimale) hat, so müssen alle die größeren Konstanten (Multipla) auch eine Stelle haben. Man hat also nur — wenn möglich innerhalb der Grenzen der experimentellen Bestimmungen, zum konstanten Volumen umgerechnet — solche Zahlen mit einer Stelle zu wählen, deren ein-

Digitized by Google

ziffrige Ziffersumme = 9 ist und deren zwei letzten Ziffern eine durch 4 gerade teilbare Zahl bilden.

Es gilt am nächsten für $fH_2 k.V = (H_2, O) k.V$ den richtigen Wert zu suchen. Früher haben wir mit ziemlich gutem Resultate den Wert 68,4 Kal. bei $k.D$ benutzt, welcher Wert, einem Gewichtsteile Wasserstoff = 342 K. (34,2 Kal.) entsprechend, gleichwie der Wert $fC = 97{,}2$ Kal. von P. Klason früher verwendet worden ist.[1]) Wie bekannt, benutzt Berthelot den Wert: $(H_2, O) k.D = 69{,}0$ Kal., und Thomsen selbst hat nebst den unten genannten Experimentatoren folgende Werte bei konstantem Druck gefunden[2]), welche wir, unter Hinzufügung von Berthelots Werte, auf konstantes Volumen umrechnen:

	$k.D$	korr.	$k.V$
Dulong	69486_c	$- 870_c =$	68616_c
Hess	69584_c	$- 870_c =$	68714_c
Grassi	69332_c	$- 870_c =$	68462_c
Andrews	68433_c	$- 870_c =$	67563_c
Favre und Silbermann	68924_c	$- 870_c =$	68054_c
Thomsen	68357_c	$- 870_c =$	67487_c
Berthelot	69000_c	$- 870_c =$	68130_c.

Wie man sieht, haben von 7 Experimentatoren nur zwei (Andrews und Thomsen) Werte für $(H_2, O) k.V$, unter 68000_c oder 68,0 Kal. erhalten. Nehmen wir also die zwei ersten Ziffern (6,8) als richtig an, so wird die dritte Ziffer (Dezimale) offenbar 4, weil $6 + 8 + 4 = 2 \times 9$ ist und weil die Zahl 84 durch 4 gerade teilbar ist. Die Zahl 68,4 ist also der richtige Wert, und ein anderer Wert kann innerhalb der experimentellen Bestimmungen nicht in Frage kommen. Tatsächlich ist $68{,}4 = 19 \times 3{,}6$, und folglich nehmen wir auch hier keinen Anstand, sondern schreiben also:

$$(H_2, O) k.V = 68{,}4 \text{ Kal.},$$

welcher Wert, mit Hinzufügung der Korrektion

$$3 \times 0{,}29 = 0{,}87 \text{ Kal.}$$

den Wert:

$$(H_2, O) k.D = 69{,}27 \text{ Kal.}$$

gibt.

---

[1]) Früher zitierte Stelle.

[2]) Th. U., II, S. 53.

Digitized by Google

Übrig ist noch — von den Konstanten, die wir hier suchen wollten — den richtigen Wert für $fCH_4 k.V$ zu finden. Im Vorhergehenden haben wir von den verschiedenen Werten berichtet, zu welchen Thomsen gekommen ist, deren einer, 213,53 Kal. bei $k.D$, mit Berthelots und Matignons Werten, 213,5 Kal. bei $k.D$, fast identisch ist. Leider nahm Thomsen später den allzu niedrigen Wert, 211,93 Kal. bei $k.D$, 210,77 Kal. bei $k.V$ entsprechend, definitiv an, während Berthelots und Matignons Wert: 213,5 Kal. bei $k.D$ 212,34 Kal. bei $k.V$ entspricht.

Nehmen wir in letzterem, 212,34 Kal., die drei ersten Ziffern (212) als richtig an, so ist laut unserer neuen Regel der richtige Wert: 212,4, weil $2 + 1 + 2 + 4 = 9$ ist und weil die zwei letzten Ziffern die Zahl 24, durch 4 gerade teilbar, bilden. Tatsächlich ist 212,4 $= 59 \times 3{,}6$, und wir notieren also als den richtigen Wert:

$$fCH_4 k.V = 212{,}4 \text{ Kal.},$$

welcher mit Hinzufügung der Volumenkorrektion

$$4 \times 0{,}29 = 1{,}16 \text{ Kal.}$$

$$fCH_4 k.D = 213{,}56 \text{ Kal.}$$

gibt.

Auch dieser Wert kann als in den Grenzen der experimentellen Bestimmungen gewählt angesehen werden, da er mit dem Berthelots und Matignons, 213,5 Kal., und mit Thomsens früherer Bestimmung, 213,53 Kal., so gut wie identisch ist.

Es läge hier nahe, durch passend gewählte Rechnungsbeispiele den Leser zu überzeugen, daß die in so bequemer Weise hergeleiteten Konstanten: $fc = 129{,}6$, $fC = 97{,}2$, $w_{a.c} = w_2^{vw} = 32{,}4$, $w_1' = 3{,}6$, $fH_2 k.V = 68{,}4$ und $fCH_4 k.V = 212{,}4$ Kal. in der Tat richtig und praktisch anwendbar sind; da wir aber hinreichend viele Gelegenheiten dazu im Folgenden erhalten werden, so werden wir hier nur ein kleines Beispiel mitteilen. Wir rechnen nämlich aufs neue den eben hergeleiteten Wert vom w' des Äthans aus, aber diesmal unter Anwendung des eben abgeleiteten Wertes $fCH_4 k.V = 212{,}4$ Kal. (voriges Mal wurde Berthelots und Matignons Wert: 213,5—1,16 = 212,34 Kal. benutzt). Wir finden dann:

Digitized by Google

$$f h_c k.V = 1/4 (212{,}4 - 97{,}2) = 28{,}8 \text{ Kal.},$$

und

$$\Sigma w_{Vw} = 372{,}3 - [2.97{,}2 + 6.28{,}8 + 5.0{,}29] = 3{,}65 \text{ Kal.},$$

also in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert $w' = 3{,}6$ Kal. Da nun der letzte der richtige ist, so folgt daraus, daß Berthelots und Matignons $fC_2H_6 k.D = 372{,}3$ Kal. nur um 0,05 Kal. zu hoch ist. Eben fanden wir, daß Berthelots und Matignons Wert $fCH_4 k.D = 213{,}5$ Kal. nur um 0,06 Kal. zu niedrig war, weil der richtige Wert 213,56 Kal. bei $k.D$ ist. Also zwei ausgezeichnete Resultate.

In der Rechnung hier oben erschien zum ersten Male das Wärmemaß: 28,8 Kal. $= f h_c k.V$. Diese Zahl sei besonders betont, da sie eine wichtige Rolle im thermochemischen Kalküle spielt.

Ehe wir an die Ableitung einer möglichst guten Formel für die Berechnung der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe und an die Erforschung der thermochemischen Gesetze gehen, werden wir hier, nachdem wir nunmehr die unzweifelhaft richtigen Werte der Konstanten fc, fC und $w_{c.c}$ kennen gelernt haben, eine Abweichung machen, welche mit Thomsens oben kritisierter Herleitung von fc zusammenhängt, indem wir eine vergleichende Untersuchung der Bildungs- und Verbrennungswärme des Kohlenoxyds vornehmen.

Kapitel 10. Bildungs- und Verbrennungswärme des Kohlenoxyds.

In unserer Kritik von Thomsens Herleitung von fc und v_2 zeigten wir, daß diese, in richtiger Weise ausgeführt, das Resultat: $fc = 2fCO k.V = 129{,}6$ Kal. ergibt, weil der Wert fc mit dem aus dem Gesichtspunkte der Affinität wirklichen, also mit dem volumenkorrigierten experimentellen Werte, $2fCO k.V$, verglichen werden muß. Wenn nämlich die beiden Atome des Sauerstoffmoleküls thermisch gleichwertig wären, so sollte fc, d. h. (c, O_2) oder $(c, 1/2\, O_2) k.V + (CO, 1/2\, O_2) k.V = 2(CO, 1/2\, O_2) k.V$ sein.

Laut Berthelots und Matignons Bestimmung ist die Verbrennungswärme zweier Moleküle Kohlenoxyd bei kon-

Digitized by Google

stantem Druck = 2.68,2 Kal.[1]), also $2fCOk.V = 2(68,2 - 0,29) = 135,82$ Kal. Die Differenz: 135,82—129,6 = 6,22 Kal. für 2 Mol. Kohlenoxyd scheint uns zu der Annahme zu zwingen, daß im Kohlenoxydmolekül ein latenter Wärmevorrat vorhanden sei, welcher bei der Verbrennung entbunden wird.

Wäre nun tatsächlich, wie man gewöhnlich annimmt, der Kohlenstoff im Kohlenoxyde II-wertig, so könnte man einerseits diese latente Wärme schwerlich erklären; andererseits könnte eine Änderung der Wertigkeit von IV (in der Kohlensäure) in II (im Kohlenoxyde) unmöglich unberücksichtigt gelassen werden, da im thermochemischen Kalkül wie in den Konstitutionsfragen die Valenzen und Sättigungsverhältnisse einen souveränen Einfluß ausüben.

Man braucht aber nicht II-wertigen Kohlenstoff im Kohlenoxydmoleküle anzunehmen, sondern man kann voraussetzen, daß der Kohlenstoff in dieser, wie in allen anderen Kohlenstoffverbindungen IV-wertig sei, wenn man nur aus thermochemischem Grunde annähme, daß die zwei an Sauerstoff nicht gebundenen Valenzen des Kohlenstoffatoms durch eine innere Selbstbindung endothermischer Natur, gleichwie die Kohlenstoffbindungen zwischen den Valenzen zweier verschiedenen Kohlenstoffatome, gegenseitig verbunden wären.

Diese innere Selbstbindung, welche wir b_s nennen könnten (vgl. b', b_2, b_3) würde bei ihrer Bildung die Bildungswärme w_s (latent) in Anspruch nehmen, und umgekehrt würde bei der Verbrennung dieselbe Wärmemenge w_s wieder entbunden werden. Indem wir diese Selbstbindungshypothese in strengerem Sinne aufstellen, schreiben wir also die Differenz hier oben: $6,22 = 2w_s$, also — unter der Voraussetzung, daß Berthelots und Matignons $fCOk.D = 68,2$ Kal. der richtige Wert wäre — $w_s = 3,11$ Kal.

Betrachten wir aber näher die Zahl 68,2, so finden wir gleich, daß dieselbe die Bedingungen nicht erfüllt, welche wir oben der Wahl von Werten, womöglich innerhalb der experimentellen Grenzen, zu Grunde legten.

---

[1]) Ann. Chim. [6] 30, 554 (1893).

Digitized by Google

Wir kennen nur wenige experimentelle Bestimmungen der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds, nämlich bei $k.D$:

Thomsen: 67,96 (Mittel aus 6 Bestimmungen)[1]),
Berthelot und Matignon: 68,2—68,22 Kal.[2]),
Uns unbekannter Experimentator: 68,37 Kal.[3])

Der letzte Wert, mit einer Dezimale ausgedrückt, gibt die Zahl 68,4 = 19.3,6, wahrscheinlich doch bei konstantem Druck. Da es indessen, aus dem Gesichtspunkte bei konstantem Volumen bestehender Zahlenbeziehungen zwischen den Kalorienkonstanten, sinnlos und unberechtigt wäre anzunehmen, daß eine dieser Konstanten, deren Wert jedoch von der Volumenkorrektion abhängt, mit einem nicht korrigierten, also aus dem Gesichtspunkte der Affinität, unrichtigen Werte in numerischer Beziehung zu den übrigen Konstanten stehen würde, so nehmen wir, mit einiger Vorsicht, den Wert 68,4 als Wärmemaß für (CO, O) bei konstantem Volumen an, und wir schreiben also:

$$f\,CO\,.\,k\,.\,V = 68{,}4 \text{ Kal.},$$

welche Zahl die gestellten Bedingungen erfüllt und dem Werte $f\,CO\,.\,k\,.\,D = 68{,}69$ Kal. entspricht. Gegenüber $f\,COk\,.\,D =$ 68,69 Kal. würde der Wert von Berthelot und Matignon, 68,2 Kal., um 0,49 Kal. zu niedrig sein: eine etwas größere Abweichung vom richtigen Wert, als man sonst gewöhnt ist, bei Berthelots Bestimmungen zu finden.

Nach dem hier angenommenen Werte: $f\,COk\,.\,D =$ 68,69 Kal. werden $2w_s = 2\,(68{,}69 - 0{,}29) - 129{,}6 = 7{,}2$ Kal., also:

$$w_s = 3{,}6 \text{ Kal.}$$

Wie bekannt, berechnet man die Bildungswärme des Kohlenoxyds als Differenz zwischen den Bildungswärmen der Kohlensäure aus molekularem Sauerstoffe mit einerseits einem Atome amorphen Kohlenstoffes und andererseits einem Moleküle Kohlenoxyd, nach der Gleichung:

$$(C, {}^1/_2\,O_2) = (C, O_2) - (CO, {}^1/_2\,O_2),$$

[1]) Th. U., II, S. 288.
[2]) Zitierte Stelle.
[3]) v. Richter, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bonn 1889, S. 261.

Digitized by Google

und wir erhalten somit nach unseren Werten:

$$(C, {}^1/_2\, O_2)\, k.\, D = 97{,}2 - 68{,}69 = 28{,}51 \text{ Kal.},$$

und:

$$(C, {}^1/_2\, O_2)\, k.\, V = 97{,}2 - 68{,}4 = 28{,}8 \text{ Kal.}^1)$$

Nun liegt nahe anzunehmen, daß die beiden Atome des Sauerstoffmoleküls thermisch gleichwertig seien, und daß also die Bildungs- und Verbrennungswärme des Kohlenoxyds bei konstantem Volumen gleich seien. Daß diese Übereinstimmung tatsächlich nicht zum Vorschein kommt, indem (mit unseren Werten) $(C, {}^1/_2\, O_2)\, k.\, V = 28{,}8$ Kal., während $(CO, {}^1/_2\, O_2)\, k.\, V = 68{,}4$ Kal. ist, hat man dadurch erklärt, daß das Kohlenoxyd durch Oxydation aus amorphem Kohlenstoff gebildet wird, während das Kohlenoxyd selbst von anderen Kohlenstoffatomen isolierten Kohlenstoff enthält. In der Annahme, daß ein großer Teil der wahren Bildungswärme in Anspruch genommen wird, um aus dem Kohlenstoffmoleküle das isolierte Kohlenstoffatom abzuspalten, hat man die Differenz: $(CO, {}^1/_2\, O_2) - (C, {}^1/_2\, O_2)$ zur Berechnung der Dissoziationswärme (pro Atom) des Kohlenstoffmoleküls, $w_{c.c}$, benutzt und somit gefunden (nach v. Richter, die zitierte Stelle):

$$w_{c.c} = 68{,}3 - 28{,}5 = 39{,}8 \text{ Kal.},$$

Thomsens Werte $d = 38{,}38$ Kal. entsprechend (vergl. oben). Mit Thomsen hat man dabei den Fehler gemacht, auf die Wertigkeit des Kohlenstoffes im Kohlenoxyde keine Rücksicht zu nehmen.

Bekanntermaßen geschieht die Bildung des Kohlenoxyds aus molekularem Kohlenstoff und molekularem Sauerstoff gemäß der Reaktionsformel: $C + {}^1/_2\, O_2 = CO$ und die Bildung der Kohlensäure aus einem Molekül Kohlenoxyd und molekularem Sauerstoff gemäß der Formel: $CO + {}^1/_2\, O_2 = CO_2$. Im vorigen Falle tritt eine Ausdehnung des Volums von ${}^1/_2$—1 Volum ein, im letzteren Falle eine Kontraktion von $1{}^1/_2$ zu 1 Volumen. Die Änderung des Volums ist in jedem Falle ${}^1/_2$ Vol., und die Korrektion wird also: im vorigen Falle $+ {}^1/_2 . 0{,}58$ Kal., im letzteren Falle: $- {}^1/_2 . 0{,}58$ Kal. Weiter

---

[1]) Hier finden wir zum zweiten Mal die bedeutungsvolle Zahl 28,8 wieder, nach dem Vorhergehenden $= f h_c\, k.\, V$.

Digitized by Google

nimmt die Bildung der hypothetischen inneren Selbstbindung, b_s, beim Kohlenoxydmoleküle Energie in Anspruch, wofür die Korrektion $= + w_s$ wird. Bei der Verbrennung des Kohlenoxyds aber wird die ermittelte Verbrennungswärme zu groß, weil die latente w_s entbunden worden ist und die Verbrennungswärme vermehrt hat, weshalb die Korrektion hier $= - w_s$ wird.

Berechnen wir nun mit dieser Korrektion die Wärmetönung bei der Bildung des Kohlenoxyds und der Kohlensäure für eine Reaktion zwischen isolierten Kohlenstoffatomen und molekularem Sauerstoff, was durch Hinzuaddierung zum amorphen Kohlenstoff der Dissoziationswärme $w_{c.c}$ (für jedes Atom) geschieht, so werden die thermischen Ausdrücke vergleichbar und die Bildungs- und die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds unter sich gleich. Wir erhalten somit:

$$(C, {}^1/_2\, O_2)\, k.D + 0{,}29 + w_s + w_{c.c} = (CO, {}^1/_2\, O_2)\, k.D - 0{,}29 - w_s = {}^1/_2\,[(C, O_2) + w_{c.c}],$$

oder mit eingeführten numerischen Werten (vgl. oben):

$$28{,}51 + 0{,}29 + 8{,}6 + 32{,}4 = 68{,}69 - 0{,}29 - 8{,}6 = {}^1/_2\,[97{,}2 + 32{,}4].$$

Also:

$$64{,}8 = 64{,}8 = {}^1/_2 \,.\, 129{,}6,$$

oder:

$$(c, {}^1/_2\, O_2)\, k.V = (CO, {}^1/_2\, O_2)\, k.V = {}^1/_2\,(c, O_2).$$

Auf Grund dieser Rechnungen und unserer Hypothese von einer inneren Selbstbindung bei dem Kohlenoxyde wagen wir hier folgende Sätze zu formulieren:

I. Die beiden Atome des Sauerstoffmoleküls sind thermisch gleichwertig.

II. Das Kohlenoxyd, CO, enthält IV-wertigen Kohlenstoff wie die übrigen Kohlenstoffverbindungen. Die am Sauerstoff nicht gebundenen zwei Kohlenstoffvalenzen sind durch eine einfache innere Selbstbindung vereinigt, welche endothermischer Natur wie die übrigen Kohlenstoffbindungen ist, und deren Wärmeäquivalent w_s dem Wärmeäquivalenten w_1' der einfachen Kohlenstoffbindung gleich ist.

Anstatt Thomsens Ableitungsmethode zu benutzen, hätte man auch ganz einfach $(C, O_2) + w_{c.c}$ mit $2f\,CO\,k.V$, welche

Digitized by Google

Quantitäten gleich sein müssen, wenn die beiden Sauerstoffatome thermisch gleichwertig sind, vergleichen können. Man findet dann die Differenz: $2.68{,}4 - (97{,}2 + 32{,}4) = 7{,}2$ Kal.

Kapitel 11. Tabelle, die molekulare und halbwahre Bildungswärme nebst der Σw (mit den richtigen Konstanten berechnet) enthaltend.

Nachdem es im Vorhergehenden gelungen ist, unter Mithilfe der — wie wir glauben — bedeutungsvollen Beziehungen zwischen den kalorischen Fundamentalkonstanten, für die letzteren in sehr einfacher Weise Zahlenwerte herzuleiten, welche alle innerhalb der Grenzen der experimentellen Bestimmungen gewählt wurden, und welche infolge dessen und auf Grund genannter Zahlenbeziehungen als vollkommen zuverlässige Werte angenommen werden können, so werden wir hier, mit Anwendung dieser exakten Werte, für die Bildungswärme und für die Σw der Kohlenstoffbindungen eine neue Tabelle aufstellen, welche wir im Folgenden der Kürze halber: die Tabelle II für die Σw nennen (siehe S. 524).

Außer der molekularen Bildungswärme und der Σw nebst den der Rechnung zu Grunde liegenden experimentellen Bestimmungen bei $k.D$ der Verbrennungswärme, führten wir in diese Tabelle auch die Werte für die halbwahre Bildungswärme ein, da wir die letztere im Folgenden brauchen. Die halbwahre Bildungswärme für Thomsens ungesättigte Kohlenwasserstoffe haben wir nur deswegen in diese Tabelle mit eingeführt, weil die halbwahre Bildungswärme das beste Kriterium für die Zuverlässigkeit der experimentellen Bestimmungen ausmacht, und wir also Gelegenheit haben werden, unsere frühere Behauptung zu bestätigen, daß Thomsen in der Regel für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, besonders für die Olefine, viel zu niedrige Werte erhalten habe. Die Berechnung der halbwahren Bildungswärme ist gemäß der einfachen Beziehung folgende:

Molekulare $(C_m, H_n)\, k.V + 32{,}4.m =$ der halbwahren $(c_m, H_n)\, k.V.$

Zu bemerken ist, daß in der vorigen Tabelle die Σw_{Bw} für das Methan sowohl nach Thomsen als nach Berthelot

Digitized by Google

Tabelle II. Die molekulare und halbwahre („reduzierte") Bildungswärme nebst der Σw der Kohlenstoffbindungen, mit den richtigen Konstanten auf Grund sowohl Thomsens wie Berthelots exp. $fk.D$ berechnet.

(Bezüglich der Formeln der Kohlenwasserstoffe vergl. die Tabelle I.)

Kohlenwasserstoff	Nach Thomsen: Exp. fC_mH_n $k.D$	(C_m, H_n) $k.V$	(c_m, H_n) $k.V$	Σw_{Vw}	Nach Berthelot bezw. Stohmann: Exp. fC_mH_n $k.D$	(C_m, H_n) $k.V$	(c_m, H_n) $k.V$	Σw_{Vw}
Methan	211,93	+ 28,23	55,63	— 1,63	213,5	+ 21,66	54,06	— 0,06
Äthan	370,44	+ 30,61	95,41	+ 1,79	372,3	+ 28,75	93,55	+ 3,65
Propan	529,21	+ 37,73	134,93	+ 5,47	528,4	+ 38,54	135,74	+ 4,66
Trimethylmethan	687,19	+ 45,64	175,24	+ 8,36	—	—	—	—
Tetramethylmethan	847,11	+ 51,61	213,61	+ 13,19	—	—	—	—
Dipropyl	—	—	—	—	991,2 [1])	+ 73,41 [1])	267,81 [1])	+ 2,19 [1])
Diisopropyl	999,20	+ 65,41	259,81	+ 10,19	—	—	—	—
Heptan	—	—	—	—	1152,8 [1])	+ 78,2 [1])	305,0 [1])	+ 8,20 [1])
Hexadekan	—	—	—	—	2558,6 [2])	+ 164,91 [2])	683,31 [2])	+ 18,69 [2])
Eikosan	—	—	—	—	3182,5 [2])	+ 204,57 [2])	852,57 [2])	+ 22,23 [2])
Äthylen	333,35	— 0,99	63,81	+ 22,59	341,1	— 8,74	56,06	+ 30,34
Propylen	492,74	+ 5,51	102,71	+ 26,89	499,3	— 1,05	96,15	+ 33,45
Trimethylen	499,43	— 1,18	96,02	+ 33,58	507,0	— 8,75	88,45	+ 41,15
Isobutylen	650,62	+ 13,52	143,12	+ 29,68	—	—	—	—
Isoamylen	807,63	+ 22,40	184,40	+ 31,60	—	—	—	—
Diallyl	932,82	— 5,59	188,81	+ 59,59	904,3 [2])	+ 22,93 [2])	217,33 [2])	+ 31,07 [2])
Acetylen	310,05	— 46,38	18,42	+ 57,18	315,7	— 52,03	12,77	+ 62,83
Allylen	467,55	— 37,99	59,21	+ 59,59	473,0	— 43,44	53,76	+ 65,04
Dipropargyl	882,88	— 93.03	101,37	+ 125,43	858,6 [2])	— 68,75 [2])	130,65 [2])	+ 96,15 [2])
Benzol	799,35	— 9,50	184,90	+ 41,90	784,1	+ 5,75	200,15	+ 26,65
Toluol	955,68	+ 0,06	259,26	+ 43,14	933,8 [1])	+ 21,94 [1])	248,74 [1])	+ 21,26 [1])
Mesitylen	1282,31	+ 5,21	296,81	+ 59,59	1251,7 [1])	+ 35,82 [1])	327,42 [1])	+ 28,98 [1])
Pseudocumol	1281,51	+ 6,01	297,61	+ 58,79	—	—	—	—

[1]) Flüssig, f von Stohmann. [2]) Feste Form, f von Stohmann. [3]) Als gasförmig verbrannt. Thomsens sind alle als gasförmig verbrannt, bezw. berechnet, und deshalb direkt vergleichbar.

Digitized by Google

$= \pm$ Null wurde, weil ihre eigenen Werte für $fCH_4k.D$ der Rechnung zu Grunde gelegt wurden. Hier aber, wo die Berechnung auf den nunmehr bekannten, richtigen Wert: $fCH_4k.D = 213{,}56$ Kal. (212,4 Kal. bei $k.V$) gegründet wurde, erhält die Σw^{Vw} des Methans von Null abweichende Werte, kleinere oder größere Abweichungen, je nachdem die Zuverlässigkeit der experimentellen Bestimmungen von $fCH_4k.D$ eine größere oder kleinere ist.

Kapitel 12. Der Wärmewert der einfachen Kohlenstoffbindung. Abnahme bei wachsender Kohlenstoffkette.

Mit Hilfe von Berthelots und Matignons experimentellen Bestimmungen der Verbrennungswärme des Äthans und von der Zifferbeziehung zwischen den Kalorienkonstanten leiteten wir im Vorhergehenden den Wärmewert der im Äthane eingehenden einfachen Kohlenstoffbindung: $w' = 3{,}6$ Kal. ab. Es gilt jetzt zu untersuchen: ist der Wärmewert der einfachen Kohlenstoffbindung konstant in einem Molekül, oder findet eine Zu- oder Abnahme desselben bei wachsender Kohlenstoffkette statt?

Wir bedienen uns bei dieser Untersuchung unserer zuletzt ausgerechneten Tabelle II und beachten, daß die Anzahl der einfachen Kohlenstoffbindungen in einem Moleküle um eins weniger ist als die Anzahl der Kohlenstoffatome, und daß die Differenz zwischen Σw für zwei aufeinander folgende homologe Kohlenwasserstoffe mit normaler Kohlenstoffkette die Größe der letzten einfachen Kohlenstoffbindung des größeren Moleküls ausdrückt.

Also: $\Sigma w \begin{pmatrix} m, n \\ Vw \end{pmatrix} - \Sigma w \begin{pmatrix} m-1, n-2 \\ Vw \end{pmatrix} = w'_{m-1}$.

Dieses gilt auch für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, weil die Anzahl wiederholter Bindungen (siehe folgendes Kapitel) für homologe Kohlenwasserstoffe dieselbe ist und die Wärmewerte der wiederholten Bindungen also aus den Differenzen wegfallen.

Betrachten wir zuerst die Werte der Σw in der Tab. II nach Thomsens experimentellen Bestimmungen und rechnen wir die Differenzen der Σw aus, so ist das Resultat folgendes:

Digitized by Google

	Σw_{VW}	Diff. $= w'_{n-1}$
Diisopropyl, $(CH_3)_2.CH.CH.(CH_3)_2$	+ 10,19	
Tetramethylmethan, $C.(CH_3)_4$	+ 13,19	$- 3{,}00 = 5^{te}\ w'$
Trimethylmethan, $CH(CH_3)_3$	+ 8,36	$+ 4{,}83 = 4^{te}\ w'$
Propan, $CH_3.CH_2.CH_3$	+ 5,47	$+ 2{,}89 = 3^{te}\ w'$
Äthan, $CH_3.CH_3$	+ 1,79	$+ 3{,}68 = 2^{te}\ w'$
Methan, CH_4	— 1,63	$+ 3{,}42 = 1^{ste}\ w'$
Propylen, $CH_3.CH:CH_2$	+ 26,89	
Äthylen, $CH_2:CH_2$	+ 22,59	$+ 4{,}30 = 2^{te}\ w'$
Allylen, $CH_3.C{:}CH$	+ 59,59	
Acetylen, $CH{:}CH$	+ 57,18	$+ 2{,}41 = 2^{te}\ w'$.

Wie aus der Kolumne: Diff. $= w'_{n-1}$ sichtbar ist, sind die Werte einer einzelnen, einfachen Kohlenstoffbindung nach Thomsen sehr wechselnd, und man bekommt keine Entscheidung darüber, ob alle w' in der Tat gleich groß sind, oder ob eine Zu- oder Abnahme derselben bei wachsender Kohlenstoffkette stattfindet. Die zweite Bindung im Propan (3,68 Kal.) ist etwas, die vierte Bindung (4,83 Kal.) bedeutend größer als die erste (3,42 Kal.), für welche der richtige Wert = 3,6 Kal. ist. Die fünfte Bindung dagegen ist sogar negativ (— 3 Kal.). Und das Methan, dessen $\Sigma w =$ Null sein sollte, hat nach Thomsen die $\Sigma w = - 1{,}63$ Kal., was daher rührt, daß Thomsens $f CH_4 k . D$ (211,93 Kal.) um: $213{,}56 - 211{,}93 =$ 1,63 Kal. zu niedrig ist. Wir erinnern uns der Gleichung:

$$\Sigma w_{VW} = f C_n H_n k . D - [m . f C + n . f h_c k . V + (n/2 + 2)\, 0{,}29]$$

aus welcher hervorgeht, daß die Σw_{VW} mit $f C_n H_n k . D$ steigt oder fällt.

Für das Äthan ist die Σw_{VW} nach Thomsen tatsächlich nur = + 1,79 Kal. (siehe die Tab. II), obgleich die Differenz 1,79—(— 1,63) den scheinbaren, approximativ richtigen Wert: $w' = 3{,}42$ Kal. gibt.

Diese Unstimmigkeit mag durch die verschiedene Konstitution einiger der verglichenen Verbindungen veranlaßt sein, aber zweifellos trägt die Unsicherheit der experimentellen Bestimmungen die größte Schuld. Bestimmt gilt dies in betreff der allzu großen Differenz (+ 4,83) der Σw für Tetra- und Trimethylmethan; denn diese Verbindungen haben eine ganz gleichartige Konstitution. Höchst wahrscheinlich tragen auch die experimentellen Bestimmungen oder die mangelnde Rein-

Digitized by Google

heit der Kohlenwasserstoffe die Schuld an dem negativen Werte (— 3,00 Kal.) der fünften Bindung, weil die Σw des Diisopropyls mit dessen vier gebundenen Methylgruppen und dazu noch einer fünften Bindung größer sein muß als die Σw des Tetramethylmethans, welches nur 4 gebundene Methylgruppen (4 Bindungen C—CH_3) hat.

Nach Berthelot kann man indessen nicht verlangen, daß experimentelle Bestimmungen, welche gemäß der älteren Methode mittels gewöhnlicher Verbrennung in Sauerstoff oder Luft ausgeführt worden sind, so exakt sind, daß dieselben als Grundlage für die Feststellung des Wärmewertes einer einzelnen einfachen Kohlenstoffbindung benutzt werden könnten. Nachdem er die ungleichen Resultate mitgeteilt hat, zu welchen verschiedene Experimentatoren hinsichtlich der Verbrennungswärme des Äthylens gelangt sind, sagt Berthelot:[1])

„Il résulte de là, que la limite d'erreur des chiffres obtenus par la combustion ordinaire d'un corps très pur au moyen de l'oxygène libre, approche d'un centième dans les expériences des opérateurs les plus habiles. Toute affirmation d'une certitude plus grande repose, je crois, sur une pure illusion."

Da nun 1 % der Verbrennungswärme des Methans, des Äthans, des Propans usw. bezw. 2,13, 3,72 und 5,28 Kal. ausmacht, so versteht man leicht, daß experimentelle Bestimmungen, welche schon für Kohlenwasserstoffe mit 1—3 Kohlenstoffatomen um mindestens 2—5 Kal. unsicher sind, nicht als zuverlässige Grundlage für die Erforschung der Wärmewerte der einfachen Kohlenstoffbindungen dienen können, da die letzteren, wenn abnehmend, sämtlich $< 3{,}6$ Kal. sind.

Unser mißgelungener Versuch, mit Hilfe von Thomsens Bestimmungen die Größe einer einzelnen einfachen Kohlenstoffbindung abzuleiten, scheint Berthelots Ausspruch zu rechtfertigen; ja es gelang uns nicht, festzustellen, ob der Wärmewert der einfachen Kohlenstoffbindung konstant ist oder nicht. Noch weniger dürfen wir hoffen, aus den Differenzen der Σw für Thomsens ungesättigte Kohlenwasser-

[1]) Ann. Chim. [V] 23, 150 (1881).

Digitized by Google

stoffe etwas betr. der einfachen Kohlenstoffbindungen zu erfahren, da Thomsens Bestimmungen der ungesättigten, wie früher bemerkt wurde, in der Regel viel zu niedrig sind, besonders die Verbrennungswärme der Olefine.

Wir gehen deshalb zu Berthelots Bestimmungen über, die nach der Explosionsmethode oder durch Verbrennung in der Bombe mittels komprimiertem Sauerstoff ausgeführt sind, eine Methode, von der Berthelot selbst das Urteil gibt:[1]) „. . . . . méthode bien plus correcte que la combustion ordinaire." Es ist klar, daß nur Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen für unseren Zweck anwendbar sind. Die Kohlenwasserstoffe mit 4 und 5 Kohlenstoffatomen sind nämlich von Berthelot nicht untersucht worden, *f*-Dipropyl und *f*-Heptan, beide von Stohmann, beziehen sich auf den flüssigen und *f*-Hexadekan und *f*-Eikosan, ebenfalls von Stohmann, auf den festen Aggregationszustand.

In den ungesättigten Reihen sind für Diallyl und Dipropargyl die Bestimmungen wohl unanwendbar aus Gründen, die oben angeführt wurden.

Mit Hilfe von Berthelots bezw. Berthelots und Matignons Bestimmungen der 7 gasförmigen Kohlenwasserstoffe: Methan, Äthan, Propan, Äthylen, Propylen, Acetylen und Allylen können wir hoffen, eine ziemlich gute mittlere Zahl für die zweite einfache Kohlenstoffbindung zu erhalten, aber weiter kommen wir nicht. Denn wir kennen nicht die resp. Wärmequantitäten, vor allem nicht die latente Verdampfungswärme, deren Kenntnis doch für die Umrechnung von Stohmanns *f*-Dipropyl, *f*-Heptan, *f*-Hexadekan und *f*-Eikosan vom flüssigen bezw. vom festen zum gasförmigen Aggregationszustand erforderlich wäre, um dieselben unter sich und mit Berthelots Werten für die gasförmigen vergleichbar zu machen. Dieser Umstand ist um so mehr zu beklagen, da sich Stohmanns experimentellen Bestimmungen eines guten Rufes erfreuen, und da es besonders wünschenswert wäre, gute Werte für die Σw bei normalen Kohlenwasserstoffen mit hohem Kohlenstoffgehalt, also mit langer Kohlenstoffkette, zu haben.

---

[1]) Eben zitierte Stelle.

Digitized by Google

Würde es sich nun darum handeln, so genau wie möglich den numerischen Wert der Σw für Kohlenwasserstoffe mit möglichst verschiedener Molekulargröße auszuforschen, so wäre der ungleiche Aggregatzustand ohne Zweifel ein Hindernis für diese Untersuchung. Wenn wir aber — mit Ausnahme der zweiten Kohlenstoffbindung, deren angenäherte Größe wir mit Hilfe von Berthelots und Matignons Bestimmungen zu erhalten hoffen — von mehr oder weniger präzisen absoluten Werten absehen und mit relativen, d. h. mit der Kenntnis davon, ob der thermische Wert der einfachen Kohlenstoffbindung konstant sei oder nicht, zufrieden sind, und wenn weiter die Vergleichung für kürzere Intervalle gemacht wird, wobei die mit einander verglichenen Kohlenwasserstoffe in einigen Fällen dieselbe Aggregatform haben, wodurch der Fehler kleiner wird, so könnte die Untersuchung auch auf Stohmanns oben erwähnte Resultate versuchsweise basiert werden. Mit Benutzung der Tab. II erhalten wir dann folgende Vergleichungstabelle (wir schließen das Dipropyl aus):

	Σw_{Vw}	Diff. $\Sigma w = p\,(w'_{med})^{m}_{m-p}$
Eikosan (feste Form)	22,28	
Hexadekan (feste Form)	18,69	3,54 = 4.0,89
Heptan (flüssig)	8,20	10,49 = 9.1,16
Propan	4,66	3,54 = 4.0,89
Äthan	3,65	1,01 = 1.1,01 = 2te w'
Methan	− 0,06	3,71 = 1.3,71 = 1ste w'
Propylen	33,45	
Äthylen	30,34	3,11 = 1.3,11 = 2te w'
Allylen	65,04	
Acetylen	62,83	2,21 = 1.2,21 = 2te w'.

Es sind in dieser Tabelle die Werte von w'_{med} in der Kolumne $p\,(w'_{med})^{m}_{m-p}$, welche zur Beurteilung des Verhaltens der einfachen Kohlenstoffbindung bei wachsender Kohlenstoffkette dienen sollen.

Wir konstatieren eine Abnahme: 3,71, 1,01, 0,89, dann wieder eine Zunahme: 1,16, worauf für das letzte Intervall w'_{med} wieder der Wert 0,89 Kal. erhalten wird. Diese unwahrscheinliche Unregelmäßigkeit hängt zweifellos davon ab, daß die fehlende Korrektion für Heptan von flüssiger zu fester Form stark einwirkt. Wir schließen deshalb die Vergleichung

Digitized by Google

zwischen den Σw für Propan und Heptan aus. Weiter haben wir betreff des niedrigen Wertes, 1,01 Kal., für die zweite Bindung des Propans zu bemerken, daß man beim Propan, $CH_3.CH_2.CH_3$, welches eine vollkommen symmetrische Konstitution besitzt, zwei gleich große einfache Kohlenstoffbindungen annehmen muß, da kein Grund zur Annahme vorliegt, daß die eine Bindung größer als die andere ist. Die Größe der Σw, 4,66 Kal., gibt an, daß es höchst wahrscheinlich zwei Bindungen w'_2 und nicht zwei Bindungen w'_1 sind, die im Propan enthalten sind, weil im letzteren Falle die $\Sigma w = 2.3{,}6 = 7{,}2$ Kal. sein würde, da wir für die erste (im Äthan eingehende) Kohlenstoffbindung w'_1 den sicheren Wert: 3,6 Kal., welche Zahl zugleich die kalorische Grundzahl ausmacht, abgeleitet haben.

Nehmen wir also zwei gleiche Bindungen w'_2 beim Propan an, so folgt daraus: $w'_2 = {}^1/_2 . 4{,}66 = 2{,}33$ Kal. Führen wir in die Tabelle diesen Wert anstatt des Wertes: 1,01 Kal. ein, und lassen wir — aus eben angeführten Gründen — den sicher unrichtigen Wert 0,89 Kal. für das Intervall C_3 bis C_7 weg, so erhält unsere Vergleichungstabelle folgendes Aussehen:

	Σw_{V_W}	Diff. $\Sigma w = p\,(w'_{med})^m_{m-p}$
Eikosan, $C_{20}H_{42}$ (feste Form)	22,28	
Hexadekan, $C_{16}H_{34}$ (feste Form)	18,69	$3{,}54 = 4.0{,}89$
Heptan, C_7H_{16} (flüssig)	8,20	$10{,}49 = 9.1{,}16$
Propan, C_3H_8	4,66	$= 2.2{,}33 = 2.\ w'_2$
Äthan, C_2H_6	3,65	
Methan, CH_4	− 0,06	$3{,}71 = 1.3{,}71 = 1.\ w'_1$
Propylen, C_3H_6	33,45	
Äthylen, C_2H_4	30,34	$3{,}11 = 1.3{,}11 = 1.\ w'_2$
Allylen, C_3H_4	65,04	
Acetylen, C_2H_2	62,33	$2{,}21 = 1.2{,}21 = 1.\ w'_2$.

Die Untersuchung hat also Folgendes ergeben:

Die einfache Kohlenstoffbindung, welche im Äthan, also im Intervalle C_1 bis C_2, den Wert 3,71 Kal. (der richtige Wert ist 3,6 Kal.) hat und im Intervalle C_2 bis C_3 den Wert 2,33 Kal., hat im Intervalle C_7 bis C_{16} den mittleren Wert: 1,16 Kal. und im Intervalle C_{16} bis C_{20} den mittleren Wert: 0,89 Kal. (alles angenähert). Die mittleren Zahlen 0,89 und 1,16 würden, wenn die Bestimmungen als vollkommen exakt

Digitized by Google

angenommen werden könnten, etwas zu niedrig sein, weil die fehlende Korrektion zur Gasform etwas größer sein muß für das Eikosan als für das Hexadekan, welch letzteres ein kleineres Molekül hat, und weiter nicht unbedeutend größer für das Hexadekan (feste Form, größeres Molekül) als für das Heptan (flüssig, kleineres Molekül). Indessen ist im späteren Falle das Intervall mehr wie doppelt so groß, wodurch die größere Korrektion für das Hexadekan weniger einwirken würde.

Leider handelt es sich bei der Verbrennungswärme des Eikosans und des Hexadekans um so große Zahlen, daß ein experimenteller Fehler von nur $^1/_{10}$ % bei der einen Bestimmung auf die Differenz mit 2,6—3,2 Kal. einwirken würde, und wenn bei den beiden Bestimmungen ein Fehler von $^1/_{10}$ % vorhanden wäre, aber in entgegengesetzter Richtung, so würde die Einwirkung auf die Σw um 5—6 Kal. und auf w'_{med} im Intervalle C_{16} bis C_{20} um etwa 1,5 Kal. werden. Wir sehen also, daß die gefundenen mittleren Zahlen auch von diesem Gesichtspunkte aus nur approximativ sein können.

Der schwächste Punkt unserer Untersuchung ist wohl der, daß die Σw für das Hexadekan (feste Form) mit der Σw für das Heptan (flüssig) verglichen wurde, anstatt daß beide hätten auf Gasform korrigiert werden müssen. Damit aber die mittlere Zahl (w'_{med}) für das Intervall C_7 bis C_{16} vom gefundenen Wert 1,16 Kal. bis auf den Wert 3,6 (das w' des Methans) hätte hinaufgehen können, würde es erforderlich sein, daß die fehlende Korrektion für das Hexadekan um: 9.3,6 bis 10,49 = 21,9 Kal. größer sein würde, als die Korrektion vom flüssigen zum Gaszustand für das Heptan, und so groß ist die Differenz zwischen diesen Korrektionen keineswegs.

Trotz der oben angedeuteten Einschränkungen bei einem Kalkül, bei dem man es mit verschiedener Aggregatform mehrerer der untersuchten Verbindungen zu tun hat, stellen wir aus den angeführten Gründen als Ergebnis der Untersuchung den Satz auf,

daß der Wärmewert der einfachen Kohlenstoffbindung bei den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe mit offenen Kohlenstoffketten nicht konstant ist,

Digitized by Google

sondern mit wachsender normaler Kohlenstoffkette abnimmt.

Man kann gewiß annehmen, daß diese Abnahme nach einem bestimmten Gesetze für jedes neue Kohlenstoffatom oder jede Gruppe CH_2 stattfindet.

Daraus folgt, daß die $\Sigma w'$ für einen normalen Kohlenwasserstoff der Fettreihe mit offener Kohlenstoffkette nicht $= (m-1).w'_1$ geschrieben werden kann, was voraussetzen würde, daß die einfachen Bindungen konstant wären, sondern geschrieben werden muß:

für $$C_m H_n: \Sigma w'_{m-1} = w'_1 + w'_2 + w'_3 + \ldots .$$
$$+ w'_{m-2} + w'_{m-1} (w'_1 > w'_2 > \ldots . > w'_{m-1}),$$

für $$C_{m-1} H_{n-2}: \Sigma w'_{m-2} = w'_1 + w'_2 + w'_3 + \ldots .$$
$$+ w'_{m-3} + w_{m-2} (w'_1 > w'_2 > \ldots . > w'_{m-2}).$$

Also:

$$\Sigma w'_{m-1} - \Sigma w'_{m-2} = w'_{m-1}.$$

Dieses w'_{m-1}, die Differenz der $\Sigma w'$ für zwei aufeinander folgende Glieder, $C_m H_n$ und $C_{m-1} H_{n-2}$, einer homologen Reihe, ist es, welches — für Kohlenwasserstoffe mit 2 und 3 Kohlenstoffatomen — in der Tabelle hier oben in der Kolumne $p.(w'_{med})^m_{m-p}$ enthalten ist, indem für aufeinander folgende Kohlenwasserstoffe $p = +1$ ist, und also $w'_{med} = w'_{m-1}$ wird.

Aus guten Gründen nahmen wir im Vorhergehenden für das Propan zwei gleiche Kohlenstoffbindungen w'_2 an, eine jede = 2,33 Kal. Durch Vergleich zwischen den Σw der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit 2 bezw. 3 Kohlenstoffatomen erhielten wir oben (siehe die Tabelle) für das w'_2 die Werte: 3,11 und 2,21 Kal. Nehmen wir also die mittlere Zahl aus den drei Werten von w'_2, so finden wir:

$$w'_2 = {}^1/_3 (2{,}33 + 3{,}11 + 2{,}21) = 2{,}55 \text{ Kal.}$$

Wir kommen im Folgenden auf diesen Wert zurück.

Wir nahmen in der vorhergehenden Untersuchung über den Wärmewert der einfachen Kohlenstoffbindung unsere Tab. II zu Hilfe, welche die im voraus berechneten Werte der Σw für die sämtlichen betreffenden Verbindungen enthält. In der Regel aber hat man selbstverständlich nicht eine

Digitized by Google

solche Tabelle zur Verfügung, und wollte man deshalb die Differenzen der Σw für zwei Verbindungen derselben Reihe untersuchen, so hätte man zuerst die Σw für die betreffenden Verbindungen auszurechnen. Diese Rechnung ist leicht, wenn man nur die Gleichung:

$$\Sigma w_{Vw} = f C_m H_n k . D - [m . f C + n . f h_c k . V + (n/2 + 2) 0{,}29]$$

und die Konstanten:

$$f C = 97{,}2 \text{ und } f h_c k . V = 28{,}8 \text{ Kal.}$$

in Erinnerung behält.

Wir werden indessen hier eine einfache Gleichung ableiten, mit deren Hilfe die Untersuchung viel bequemer gemacht wird, indem wir das w'_{med} für das Intervall p direkt erhalten, ohne daß wir die Σw für die betreffenden Verbindungen im voraus berechnen müssen.

Wir gehen von unserer ursprünglichen Annahme aus:

$$(C_m, H_n) k . V = n . {}^1/_4 (C, H_4) k . V + \Sigma w_{Bw},$$

oder:

$$\Sigma w_{Vw} = n . {}^1/_4 (C, H_4) k . V - (C_m, H_n) k . V.$$

Wir nehmen an, daß es sich um zwei homologe Kohlenwasserstoffe $C_m H_n$ und $C_{m-p} H_{n-2p}$ handelt, welche um p-Gruppen CH_2 differieren. Wir haben dann, gemäß der obenstehenden Gleichung:

$$\Sigma w \binom{m, n}{Vw} = n . {}^1/_4 (C, H_4) k . V - f (C_m, H_n) k . V,$$

und:

$$\Sigma w \binom{m-p, n-2p}{Vw} = (n - 2p) . {}^1/_4 (C, H_4) k . V - (C_{m-p}, H_{n-2p}) k . V.$$

Also:

$$\Sigma w \binom{m, n}{Vw} - \Sigma w \binom{m-p, n-2p}{Vw} = 2p . {}^1/_4 (C, H_4) k . V - [(C_m, H_n) k . V - (C_{m-p}, H_{n-2p}) k . V].$$

Das linke Glied ist aber

$$= p . (w'_{med}) \binom{m}{m-p},$$

$$2p . {}^1/_4 (C, H_4) k . V = 10{,}8 \; p\text{-Kal.},$$

und die Parenthese: [ ] ist

$$= p . [(C, O_2) + (H_2, O) k . V + 0{,}29] - (f C_m H_n k . D - f C_{m-p} H_{n-2p} k . D).$$

Also:

$$p . (w'_{med}) \binom{m}{m-p} = f C_m H_n k . D - f C_{m-p} H_{n-2p} k . D + 10{,}8 \, p - p [(C, O_2) + (H_2, O) k . V + 0{,}29],$$

Digitized by Google

oder, nach gehöriger Reduktion

$$[(C, O_2) = 97{,}2,\ (H_2, O)\,k\,.\,V = 68{,}4\ \text{Kal.})]:$$

$$(w'_{med})^{m}_{m-p} = 1/p\,(f C_m H_n\,k\,.\,D - f C_{m-p} H_{n-2p}\,k\,.\,D) - 155{,}09\ \text{Kal.}$$

Diese letzte Gleichung ist es, welche den Wert von w'_{med} für jedes gewünschte Intervall angibt, unter der Voraussetzung nämlich, daß die entsprechenden Bestimmungen der Verbrennungswärme zum Verfügen stehen.

1. Beispiel: Zu berechnen ist das w'_{med} im Intervalle C_7 bis C_{16} auf Grund von Stohmanns experimentellen Bestimmungen.

Wir haben: $m = 16$, $p = 9$, also (siehe die Tab. II):

$$(w'_{med})^{16}_{7} = {}^1/_9\,(2558{,}6 - 1152{,}3) - 155{,}09\ \text{Kal.} = 1{,}16\ \text{Kal.},$$

in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert in der Vergleichungstabelle (s. oben). Nehmen wir an, daß die Summe der erforderlichen Korrektionen für die Überführung in den gasförmigen Zustand wäre: für das Hexadekan $= + k_{16}$ und für das Heptan $= + k_7$, so würde der richtige Wert von w'_{med} sein:

$$(w'_{med})^{16}_{7} = {}^1/_9\,[2558{,}6 + k_{16} - (1152{,}3 + k_7)] - 155{,}09 = 1{,}16 + {}^1/_9\,(k_{16} - k_7).$$

2. Beispiel: Suche das w'_2 für Allylen auf Grund von Berthelots und Matignons experimentellen Bestimmungen.

Wir haben: $m = 3$, $p = 1$, also:

$$(w'_{med})^{3}_{2} = w'_2 = 473{,}0 - 315{,}7 - 155{,}09 = 2{,}21\ \text{Kal.},$$

in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert der Vergleichungstabelle.

Wenn wir in der Gleichung der letzten Ableitung:

$$\Sigma w^{(m,n)}_{Vw} - \Sigma w^{(m-p,\,n-2p)}_{Vw} = 2p\,.\,{}^1/_4\,(C, H_4)\,k\,.\,V$$
$$- [(C_m, H_n)\,k\,.\,V - (C_{m-p}, H_{n-2p})\,k\,.\,V]$$

$p = + 1$ setzen, so wird das linke Glied $= w'_{m-1}$, und die Gleichung erhält folgendes Aussehen:

$$w'_{m-1} = {}^1/_2\,(C, H_4)\,k\,.\,V - [(C_m, H_n)\,k\,.\,V - (C_{m-1}, H_{n-2})\,k\,.\,V].$$

In dieser Gleichung ist ${}^1/_2\,(C, H_4)\,k\,.\,V = 10{,}8$ Kal., und die Differenz:

$$(C_m, H_n)\,k\,.\,V - (C_{m-1}, H_{n-2})\,k\,.\,V \text{ kann} = (C, H_2)^{(m,\,n)}_{(m-1,\,n-2)}\,k\,.\,V$$

Digitized by Google

geschrieben werden = der Bildungswärme bei konst. Volumen der letzten Gruppe CH_2 in einer normalen Kette aus m-Kohlenstoffatomen oder Gruppen CH_2. Also erhalten wir:

$$w'_{m-1} + (C, H_2)^{(m, n)}_{(m-1, n-2)} k \cdot V = \text{Konst.}$$

Diese Gleichung, welche unmittelbar abgeleitet ist und als ein Teil unserer ursprünglichen Annahme bezeichnet werden kann, ist der analytische Ausdruck für den folgenden Satz:

Die Summe der Bildungswärme einer Gruppe CH_2 und der Verbrennungswärme der am nächsten vorangehenden einfachen Kohlenstoffbindung ist konstant auf jedem Punkte einer normalen Kohlenstoffkette.

Daraus folgt, da die einfache Kohlenstoffbindung mit wachsender Kohlenstoffkette abnimmt, daß:

Die Affinität (C, H) zunimmt, wahrscheinlich nach einem bestimmten Gesetze, für jedes neue Kohlenstoffatom oder Gruppe CH_2 in der normalen Kohlenstoffkette.

Wir werden später auf diese wichtige Folgerung unserer ursprünglichen Annahme zurückkommen.

Zufolge des Mangels an zuverlässigen Bestimmungen der Verbrennungswärme für normale Kohlenwasserstoffe im gasförmigen Zustand mit mehr als drei Kohlenstoffatomen, gelang es uns nicht — außer der früher bekannten ersten Bindung w'_1 — den numerischen Wert für mehr als eine einfache Kohlenstoffbindung abzuleiten, nämlich die zweite, für welche wir den mittleren Wert $w'_2 = 2{,}55$ Kal. erhielten. Wie es scheint, ist es nicht möglich, mit Hilfe der uns bekannten Bestimmungen den Wert der zunächst folgenden Kohlenstoffbindungen w'_3, w'_4 usw. abzuleiten. Wir werden deshalb im Folgenden gezwungen sein, eine Hypothese zur Herleitung der Wärmewerte der einfachen Kohlenstoffbindungen aufzustellen.

Es ist uns freilich gelungen, auf rein spekulativem Wege eine höchst interessante Beziehung zu entdecken, welche sowohl für das Studium der Wärmewerte der einfachen Kohlenstoffbindungen wie für die Feststellung der Konstitution der isomeren Kohlenwasserstoffe in zweifelhaften Fällen von Be-

Digitized by Google

deutung werden muß, aber wir haben nur das Bestehen der betreffenden Beziehung sicher feststellen können. Wir müssen deshalb mit den hypothetischen Werten für die einfachen Kohlenstoffbindungen, über welche in einem folgenden Kapitel berichtet werden wird, vorläufig zufrieden sein.

Kapitel 13. Die Anzahl und die Bezeichnungen der Kohlenstoffbindungen. Die doppelte (bezw. repetierte) Kohlenstoffbindung. Die dreifache Kohlenstoffbindung.

In einem Kohlenwasserstoff $C_m H_n$ hat der Kohlenstoff als vierwertiges Element $4m$ Valenzeinheiten, von denen n mit je einem Wasserstoffatom (Valenz) verbunden sind. Die nicht beanspruchten Kohlenstoffvalenzen, welche als gegenseitig verbunden angenommen werden, sind also: $(4m - n)$ Da nun für jede Bindung 2 Valenzen in Anspruch genommen werden, so wird die totale Anzahl von Kohlenstoffbindungen in einem Kohlenwasserstoffe $2m - n/2$.

Nun ist die Anzahl der Bindungsstellen zwischen den Kohlenstoffatomen eines Kohlenwasserstoffes $C_m H_n$:

Bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen: $m - 1$,
„ cyklischen, nicht kondensierten: m,
„ Naphtalin, Phenanthren usw.: $\frac{3m-n}{2}$,

und da an jedem Bindungsort immer eine einfache Bindung vorhanden ist, wird also die Anzahl der einfachen Bindungen = der Anzahl der Bindungsstellen.

Im Kohlenwasserstoff Propan, C_3H_8, dessen Kohlenstoffatome $3.4 = 12$ Valenzen repräsentieren, sind alle 8 Valenzen an Wasserstoff gebunden, welche als disponibel übrig sind, nachdem für die das Molekül zusammenhaltenden $(m - 1)$ einfachen Kohlenstoffbindungen $2.2 = 4$ Valenzen in Anspruch genommen worden sind. Das Propan wird deshalb ein gesättigter Kohlenwasserstoff genannt.

Im Kohlenwasserstoffe Propylen, C_3H_6, dagegen, welches als aus dem Propan durch Verlust von 2 Atomen Wasserstoff gebildet angesehen werden kann, und in welchem ebenfalls $m - 1 = 2$ einfache Kohlenstoffbindungen für den Zusammen-

Digitized by Google

hang des Moleküls erforderlich sind, sind nur 6 Kohlenstoffvalenzen an Wasserstoff gebunden. Das Propylen wird deshalb ein ungesättigter Kohlenwasserstoff genannt, und da freie Valenzen als nicht existenzfähig betrachtet werden, hat man angenommen, daß sich jene zwei Kohlenstoffvalenzen zu einer Kohlenstoffbindung vereinigen, welche anderer Natur als die früher vorhandenen einfachen Bindungen, aber endothermisch wie die übrigen Kohlenstoffbindungen, ist. Wir nennen eine solche Bindung eine repetierte Bindung und bezeichnen dieselbe durch b_r (r = repetiert, répété), während die einfachen Bindungen durch b'_1, b'_2, b'_3 usw. bezeichnet werden. Die Benennung „repetiert" weist offenbar darauf hin, daß an irgend einem Bindungsort im Moleküle diese neue Bindung an der Seite einer früher vorhandenen einfachen Bindung auftreten muß, denn jeder Bindungsort im Kohlenstoffkern war schon durch eine einfache Bindung besetzt. An dem einen Bindungsort im Propylen müssen also zwei Kohlenstoffbindungen, eine einfache und eine repetierte, vorkommen, und diese machen zusammen das aus, was wir gewöhnlich eine doppelte Bindung nennen. Diese letztere bezeichnen wir durch b_2, und die Kohlenstoffbindungen des Propylens sind also: $b_2 + b'_2$ oder, wenn man so will: $b_r + b'_1 + b'_2$, weil $b_2 = b_r + b'_1$ ist.

Gehen wir nun weiter und denken uns, daß 2 Atome Wasserstoff vom Propylen, C_3H_6, weggenommen werden, so würde der Kohlenwasserstoff Allylen, C_3H_4, entstehen, in welchem 4 freie Kohlenstoffvalenzen vorkommen, weshalb das Allylen ein doppelt ungesättigter Kohlenwasserstoff genannt wird. Diese 4 Valenzen müssen dann in analoger Weise zwei repetierte Bindungen bilden, und man kann sich denken, daß diese zwei Bindungen entweder an demselben Orte auftreten oder sich an zwei verschiedene Bindungsstellen verteilen. Im letzteren Falle entstehen zwei doppelte Bindungen = 2 repetierten + 2 einfache, im vorigen Falle dagegen müssen an einem Bindungsort 3 Kohlenstoffbindungen neben einander auftreten, und diese machen dann eine sogenannte dreifache Bindung aus. Diese bezeichnet man durch $b_3 = 2b_r + b'_1$, und die Kohlenstoffbindungen des Allylens sind also: entweder $2b_2$ oder $b_3 + b'_2$ oder $2b_r + b' + b'_2$,

Digitized by Google

welche letzte Bezeichnungsart wir benutzen. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß der Verlust von 2 Wasserstoffatomen gleicher Art beim Übergange vom C_3H_8 zum C_3H_6 wie beim Übergange vom C_3H_6 zum C_3H_4 ist. Denn sonst wären verschiedene Bezeichnungen für die beiden b_r erforderlich.

Aus den obigen analytischen Ausdrücken für die totale Anzahl von Kohlenstoffbindungen und für die Anzahl einfacher Kohlenstoffbindungen (= der Anzahl Bindungsstellen) können wir den Charakter und die Anzahl der höheren Bindungen eines Kohlenwasserstoffs leicht berechnen. Nehmen wir an, daß x und y die Anzahl doppelter bezw dreifacher Bindungen bezeichnen, und erinnern wir uns, daß x also x, y dagegen $2y$ repetierte Bindungen repräsentieren, so haben wir die Anzahl repetierter Bindungen $= x + 2y =$ der totalen Anzahl von Kohlenstoffbindungen um die Anzahl der einfachen vermindert, deren Anzahl = der Anzahl der Bindungsörter ist, also (vergl. oben):

für aliphatische Kohlenwasserstoffe:

$$x + 2y = 2m - n/_2 - (m - 1) = (m + 1 - n/2)\ b_r;$$

für cyklische, nicht kondensierte:

$$x + 2y = 2m - n/2 - m = (m - n/2)\ b_r;$$

für Naphtalin, Phenanthren usw:

$$x + 2y = 2m - n/2 - \frac{8m - n}{2} = m/2\ b_r.$$

1. Beispiel. Dipropargyl, C_6H_6, aliphatisch.

Wir haben: $m = 6$, $n = 6$, also:

$x + 2y = (m + 1 - n/2)\, b_r = 4$ repetierte Bindungen.

$x + 2y = 4$; $x = 2(2 - y)$. Bedingung: $0 < y \leqq 2$.

Für

$$y = \left.\begin{matrix} +1 \\ +2 \end{matrix}\right\} \text{ wird } x = \left.\begin{matrix} +2 \\ \pm 0 \end{matrix}\right\}.$$

Auf Grund der symmetrischen Konstitution des Dipropargyls müssen die Werte:

Digitized by Google

$$\left\{\begin{matrix} y = +1 \\ x = +2 \end{matrix}\right\}$$

ausgeschlossen werden. Also:

$$\left\{\begin{matrix} y = 2 \\ x = 0 \end{matrix}\right\},$$

d. h. zwei dreifache Bindungen.

2. Beispiel. Valylen, C_5H_8, aliphatisch.

$x + 2y = (m + 1 - n/2)b_r = 3b_r$; ungerade Anzahl von b_r, also wenigstens eine doppelte Bindung.

$y = \frac{3-x}{2}$; da x eine ungerade Zahl und $0 < x \leqq 3$ sein muß, so sind zwei Auflösungen möglich, nämlich:

$$\left\{\begin{matrix} x = 1 \\ y = 1 \end{matrix}\right\} \text{ oder } \left\{\begin{matrix} x = 3 \\ y = 0 \end{matrix}\right\},$$

von welchen das erste Paar von Werten, oder eine doppelte und eine dreifache Bindung der tatsächlichen, unsymmetrischen Konstitution: $CH_3.CH:CH.C:CH$, entspricht.

3. Beispiel. Naphtalin, $C_{10}H_8$, kondensierter Benzolkern.

$x + 2y = m/2 . b_r = 5 . b_r$; ungerade Zahl von b_r, also wenigstens eine doppelte Bindung.

$y = \frac{5-x}{2}$. Bedingung: x ungerade Zahl $\leqq 5$.

Für

$$x = \left\{\begin{matrix} +1 \\ +3 \end{matrix}\right\} \text{ wird } y = \left\{\begin{matrix} +2 \\ +1 \end{matrix}\right\}.$$

Aber keins dieser Paare von Werten paßt zufolge der symmetrischen Konstitution des Naphtalins. Also:

$$\left\{\begin{matrix} x = 5 \\ y = 0 \end{matrix}\right\},$$

d. h. 5 doppelte Bindungen.

Wir finden also, daß diese Rechnungsmethode eindeutige Lösungen gibt, wenn nur die symmetrische oder unsymmetrische Konstitution des Kohlenwasserstoffs festgestellt

Digitized by Google

worden ist. Eine ungerade Anzahl von b_r zeigt die Anwesenheit wenigstens einer doppelten Bindung an.

Nachdem wir nunmehr gefunden haben, daß die Kohlenstoffbindungen, auch die repetierten, b_r, und die beim Kohlenstoff im Kohlenoxyde hypothetisch angenommene innere Selbstbindung, b_s, endothermischer Natur sind, stellen wir hier die Bezeichnungen für ihre Bildungs- und Verbrennungswärme zusammen:

Kohlenstoffbindung	Bildungswärme	Verbrennungswärme
b'_{m-1}	$-w'_{m-1}$	$+w'_{m-1}$
b_2	$-w_2$	$+w_2$
b_3	$-w_3$	$+w_3$
b_r	$-w_r$	$+w_r$
b_s	$-w_s$	$+w_s$

Kapitel 14. Die Verbrennungsgleichung mit Ausdrücken für die verschiedenen Kohlenstoffbindungen.

Nachdem wir im Vorhergehenden erfahren haben:

1. Daß die Bildungswärme der Kohlenstoffbindungen negativ, also ihre Verbrennungswärme positiv ist,
2. Daß der Wärmewert der einfachen Kohlenstoffbindungen nicht konstant ist, sondern — wahrscheinlich gemäß einem bestimmten Gesetze — für jedes Kohlenstoffatom der normalen Kohlenstoffkette abnimmt,
3. Daß die doppelte und dreifache Bindung als aus einer einfachen, nebst einer bezw. zwei repetierten Bindungen anderer Natur als die einfachen Bindungen, zusammengesetzt angesehen werden können, sowie:
4. Daß die Anzahl repetierter Bindungen für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe der Fettreihe $= m + 1 - n/2$ ist, so können wir, wenn der Wärmewert von b_r durch w_r (vergl. oben) bezeichnet wird, für die Σw den Ausdruck:

$$\Sigma w = \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)\, w_r$$

benutzen. Wird dieser Ausdruck in die früher abgeleitete Verbrennungsgleichung (s. Kap. 1):

Digitized by Google

$$f C_m H_n k.D = m f C + n f h_c k.V + (n/2 + 2)\,0{,}29 + \Sigma w_{Vw}$$

eingeführt, so erhält dieselbe das folgende Aussehen:

$$f C_m H_n k.D = m f C + n.f h_c k.V + (n/2 + 2)\,0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)\,w_r,$$

welche Gleichung für die normalen Kohlenwasserstoffe der Fettreihe mit offener Kohlenstoffkette giltig ist. Vorläufig fehlt indessen noch die Kenntnis der Wärmewerte der einfachen Kohlenstoffbindungen, der Wärmewert w_r, sowie eine kleine Korrektion, welche bei den Kohlenwasserstoffen der Olefin- und der Acetylenreihe angebracht werden muß.

Kapitel 15. Einfluß des Wasserstoffs auf die Verbrennungswärme. Wärmewerte der repetierten und der dreifachen Kohlenstoffbindungen.

Wenn ein einfach ungesättigter Kohlenwasserstoff (Olefin) 2 Wasserstoffatome aufnimmt, so geht derselbe in einen gesättigten Kohlenwasserstoff über, indem die repetierte Bindung aufgehoben wird, und eine einfache Bindung (w'_1) übrig bleibt. In analoger Weise geht ein doppelt ungesättigter Kohlenwasserstoff durch die Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in einen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff über, indem eine der repetierten Bindungen aufgehoben wird und eine doppelte Bindung übrig bleibt. So geht Äthylen in Äthan, Acetylen in Äthylen über und die Verbrennungswärme wird vergrößert.

Beim Verlust aber von zwei Wasserstoffatomen ist das Verhalten umgekehrt, und die entsprechende Abnahme der Verbrennungswärme erfahren wir, wenn wir die betreffenden Differenzen: $f C_m H_n - f C_m H_{n-2}$ ausrechnen und bemerken, daß Korrektion für konstantes Volumen hierbei notwendig ist. Mit Anwendung von Berthelots Bestimmungen erhält man:

$\exp. f.k.D - (n/2 + 2)\,0{,}29$	
$f C_2 H_6\, k.V = 372{,}3 - 5.0{,}29$	Differenz $= 2 f h_c k.V$
$f C_2 H_4\, k.V = 341{,}1 - 4.0{,}29$	$31{,}2 - 0{,}29$
$f C_2 H_2\, k.V = 315{,}7 - 3.0{,}29$	$25{,}4 - 0{,}29$
$f C_3 H_6\, k.V = 528{,}4 - 6.0{,}29$	
$f C_3 H_6\, k.V = 499{,}3 - 5.0{,}29$	$29{,}1 - 0{,}29$
$f C_3 H_4\, k.V = 478{,}0 - 4.0{,}29$	$26{,}3 - 0{,}29.$

Digitized by Google

Das Mittel der 4 Differenzen wird: (28,0—0,29) Kal. Da indessen f-Propan bezw. niedriger als die übrigen f ist, weil — wie früher bemerkt wurde — auf Grund der vollkommen symmetrischen Konstitution des Propans die $\Sigma w'_2 = 2\,w'_2$ anstatt = dem normalen Wert $w'_1 + w'_2$ (4,8 Kal. anstatt 6,0 Kal.) angenommen werden muß, so schließen wir die Differenz: f-Propan — f-Propylen aus. Aus den übrigen Differenzen erhält man das Mittel:

$$^1/_2\,[31{,}2 - 0{,}29 + {}^1/_2\,(25{,}4 - 0{,}29 + 26{,}8 - 0{,}29)] = 28{,}53 - 0{,}29 = 28{,}24 \text{ Kal.}$$

Dieser aus den exp. $fk.V$ abgeleitete Wert erfüllt indessen nicht die Forderungen, welche wir früher für die richtigen kalorischen Konstanten aufstellten. Betrachten wir die zwei ersten Ziffern, 2 und 8, als richtig, so muß die dritte (Dezimale) = 8 werden, weil $2 + 8 + 8 = 2.9$ und weil die Zahl 88 durch 4 gerade teilbar ist. Der richtige Wert ist also:

$$2\,f\,h_c\,k\,.\,V = 28{,}8 \text{ Kal.}$$

Ein Verlust von 2 an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen führt also eine Verminderung der Verbrennungswärme um nur 28,8 Kal. herbei, ungeachtet wir früher bei der Ausrechnung vermittels der richtigen Konstanten des Wärmewertes der einfachen Kohlenstoffbindung gefunden haben, daß $f\,h_c\,k\,.\,V = 28{,}8$ Kal. ist. Ein Verlust von 2 Wasserstoffatomen sollte also eine Verminderung der Verbrennungswärme um 2.28,8 Kal. herbeiführen, verursacht aber in der Tat eine Abnahme um nur 28,8 Kal. Die halbe Energie muß also in latenter Form im neuen, wasserstoffärmeren Moleküle bleiben.

Dieses stimmt vollkommen mit der Erfahrung überein, die uns lehrt, daß, wenn ein Kohlenwasserstoff 2 Wasserstoffatome verliert, eine höhere Kohlenstoffbindung im neuen Moleküle entsteht, indem ein gesättigter Kohlenwasserstoff in einen einfach ungesättigten und letzterer in einen zweifach ungesättigten übergeht. Aus dem Äthan, C_2H_6, mit einer einfachen Kohlenstoffbindung, b'_1, entsteht also das Äthylen, mit einer doppelten Bindung: $b_2 = b'_1 + b_r$.

Da es also eine repetierte Bindung, b_r, ist, welche als direkte Folge der Wegnahme des Wasserstoffs entsteht, so kann man mit vollem Recht annehmen, daß deren latente

Digitized by Google

Wärme, w_r, dem Wärmemasse, 28,8 Kal., identisch ist, welches im wasserstoffärmeren Moleküle in latenter Form bleibt, und wir notiren also:

$$w_r = f h_c k \,.\, V = 28{,}8 \text{ Kal.}$$

Dieses Resultat haben wir tatsächlich schon früher erhalten. Wir leiteten nämlich den Wert: $w_2^{Vw} = w_{c.c} = +32{,}4$ Kal. ab, und da $w_2 = w'_1 + w_r$ ist, wird also: $w_r = 32{,}4 - 3{,}6 = 28{,}8$ Kal., was die Richtigkeit unserer eben gemachten Ableitung bestätigt.

Wenn dagegen das Äthylen, C_2H_4, 2 Atome Wasserstoff verliert, so entsteht das Acetylen, C_2H_2, indem als Folge der Wegnahme des Wasserstoffs eine neue repetierte Bindung mit einem latenten Wärmewerte von 28,8 Kal. entsteht. Die dreifache Bindung des Acetylens, b_3, ist also $= b_2 + b_r = b'_1 + 2b_r$, und der Wärmewert der dreifachen Kohlenstoffbindung ist also:

$$w_3^{Vw} = w'_1 + 2\,w_r = 3{,}6 + 2.28{,}8 = 61{,}2 \text{ Kal.}$$

Durch Vergleich der Verbrennungswärmen der Paraffine (bezw. Derivate) mit denen der Olefine (bezw. Derivate) mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen leitet Thomsen im Kapitel 4: „Einfluß des Wasserstoffs auf die Verbrennungswärme“[1]), die dem Verluste zweier Wasserstoffatome entsprechende Verminderung der Verbrennungswärme her, und bekommt als Mittel von 9 Differenzen: $fH_2 = 37340^c = 37{,}34$ Kal., unserem Werte $2 f h_c k \,.\, V = 28{,}8$ Kal. entsprechend.

Wir erinnern uns, daß Thomsen für fc, die Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatoms, den Wert: $121090^c + v_2$[2]) ableitete. Um nun zu zeigen, daß $fc + fH_2 = fCH_2$ ist oder der, der Differenz CH_2 entsprechenden, Differenz der Verbrennungswärme zweier homologen, auf einander folgenden, Kohlenwasserstoffe gleich ist, schreibt Thomsen (S. 256):

$$121090^c + 37340^c = 158430^c,$$

und ändert also ohne weiteres seinen für fc gefundenen Wert, indem er den Wärmewert v_2, welcher hier offenbar nicht paßt, ganz einfach wegläßt. — Auf der folgenden Seite (257) dagegen führt Thomsen fc mit dem Werte: $121090^c + v_2$ ein. Es scheint hieraus hervorzugehen, daß Thomsens fc etwa keinen bestimmten Wert habe. Als Begründung im

[1]) Th. U. IV, S. 253—257. [2]) Das. IV, S. 253.

Digitized by Google

vorigen Falle sagt Thomsen (S. 256): . . . . . „während wir vorher 121090° als Vermehrung der Verbrennungswärme für die Aufnahme eines Kohlenatoms gefunden hatten", und im späteren Falle (S. 257): „Nun sahen wir oben, daß die Verbrennungswärme durch ein hinzutretendes Atom Kohlenstoff um

$$fc - v_2 = 121090^c$$

vermehrt wird, wenn dadurch z. B. Paraffine in Olefine übergeführt werden." Der letzte willkürliche Satz: „wenn dadurch" usw. deutet in der Tat an, daß Thomsen aus vollstem Ernst für fc zwei Werte, den einen mit, den anderen ohne v_2 einräumen will. (!)

Halten wir uns nun an den erst genannten Wert, oder $fc = 121090^c$, welcher wenigstens aus theoretischem Gesichtspunkte ein richtiger, aber experimentell unrichtiger Wert ist, so finden wir aus der folgenden Zusammenstellung, daß gute tabellarische Resultate bisweilen auch mit sehr fehlerhaften Werten erhalten werden können:

	Nach Thomsen (Mittel)	Nach Berthelot (Mittel)	Diff.
$fC_mH_{2m}^{a} - fC_{m-1}H_{2m}^{b}$	121,09 Kal.	129,6 Kal.	− 8,51 Kal.
$fC_{m-1}H_{2m}^{b} - fC_{m-1}H_{2m-2}^{a}$	37,34 „	28,8 „	+ 8,54 „
Exp. fCH_2 =	158,43 Kal.	158,4 Kal.	+ 0,03 Kal.

a = Olefin, b = Paraffin. Alle f gelten für konstantes Volumen.

Die Übereinstimmung zwischen Berthelots und Thomsens exp. $fCH_2 k.V$ ist nämlich, trotz Thomsens experimenteller Fehler, so gut wie vollständig. Dieses hängt offenbar damit zusammen, daß Thomsens fc, zufolge der Ableitungsmethode (vergl. oben), genau um ebenso viel zu niedrig, wie sein fH_2 zu hoch ist, wie es auch aus den Differenzen in der letzten Kolumne sichtbar ist. Aus der Zusammenstellung geht übrigens hervor, daß Thomsens Olefine, wie schon mehrmals gesagt wurde, eine allzu niedrige Verbrennungswärme haben.

(Schluß folgt.)

Digitized by Google

Über die Molekulargröße der Verbindungen im festen Zustande und die Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktsdepression und Siedepunktserhöhung;

von

Wilhelm Vaubel.

Soweit mir bekannt ist, sind bisher zwei Methoden zur Ermittelung der Molekulargröße der Verbindungen im festen Zustande vorgeschlagen worden, nämlich die Methoden von J. Traube und G. Longinescu.

1. J. Traube[1]) berechnete die diesbezüglichen Werte aus dem molekularen Lösungsvolum, dem Molekularvolum und dem molekularen *Ko*-Volum. Ein Beispiel möge die Art der Berechnung näher erläutern.

„Das molekulare Lösungsvolum des Chlornatriums berechnet sich aus verdünntesten wäßrigen Lösungen bei 18° = 16,3 ccm. Addiert man die Ionisationskonstante, im Mittel = 13,5, so erhält man für nicht ionisiertes Chlornatrium das molekulare Lösungsvolum $v_m = 29{,}8$ ccm. Nun ist für wäßrige Lösungen $v_m = \Sigma n l + 12{,}4$. Das Molekularvolum V_m des festen Chlornatriums ist ferner = 27,0 ccm. Da $V_m = \Sigma n l + \Phi$ zu setzen ist, so wird das molekulare *Ko*-Volum

$$\Phi = 12{,}4 - (29{,}8 - 27{,}0) = 9{,}6$$

und der Assoziationsfaktor x annähernd

$$= 1 + \frac{25{,}9 - 9{,}6}{12{,}95} = 2{,}3.“$$

Traube erhielt für die Salze, die aus zwei Ionen bestehen, im allgemeinen Werte von 2,0—2,4, für die Salze, die aus drei Ionen bestehen, 1—1,03. Für die organischen Verbindungen erhielt er ebenfalls Σ-Werte, die nahezu der Zahl zwei entsprechen.

[1]) J. Traube, Ber. 28, 2730 (1895); Ann. Chem. 290, 88; Zeitschrift anorg. Ch. 3, 3; 8, 12; vgl. auch W. Vaubel, Lehrb. d. theoretischen Chem. I, 351 u. f. (1903).

Digitized by Google

Obschon die meisten dieser Werte sehr hoch erscheinen, so muß man immerhin berücksichtigen, daß die für Schwefel und Phosphor erhaltenen Zahlen nicht allzusehr von den für den flüssigen bezw. gelösten Zustand mitunter beobachteten abweichen, nämlich S_{12} und P_9 statt der hier in der ersten Reihe erhaltenen S_{14} und P_{12} für $c = 50$.

Bemerkt sei noch, daß der Wert für $c = 50$ doppelt so groß ist als der für $c = 70$, und der für $c = 40$ 3 mal so groß ist als der für $c = 70$ und 6,2 mal so groß ist als der für $c = 100$, so daß diese Art der Umrechnung leicht ausgeführt werden kann.

3. Dem Anscheine nach bedeutend zuverlässiger ist die dritte Methode, die von mir ausgearbeitet worden ist. Raoult[1]) hat bereits vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, daß die relativen Dampfdruckverminderungen, welche in verschiedenen Lösungsmitteln hervorgebracht werden, gleich sind, wenn in den verschiedenen Lösungsmitteln das Verhältnis der Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels gleich ist. Die Dampfdruckverminderung ist gleich 0,0105 im Mittel, wenn wir ein Molekül des zu lösenden Stoffes in 100 Molekülen des Lösungsmittels lösen.

$$\frac{d}{m} = 0{,}0105.$$

In entsprechender Weise gilt dies auch für die Siedepunktserhöhung.

$$\frac{100\,l}{m} = 3{,}15.$$

Folgende Tabelle bestätigt dies.

---

[1]) M. Raoult, Compt. rend. 104, 1430 (1887); W. Ostwald, Allg. Ch. I, 176; W. Vaubel, Theoretische Ch. I, 195 (1903).

Digitized by Google

Lösungsmittel	Mol.-Gew. m	Dampfdruckverminderung 1 g-Mol. pro 100g Lösungsmittel $= d$	$\frac{d}{m}$	Siedepunktserhöhung 1 g-Mol. pro 100 g $= l$	$\frac{l \cdot 100}{m}$
Wasser	18	0,185	0,0102	5,2	2,89
Chlorphosphor	137,5	1,49	0,0108	—	—
Schwefelkohlenstoff	76	0,80	0,0105	23,7	3,04
Chlorkohlenstoff	154	1,62	0,0109	—	—
Chloroform	119,5	1,30	0,0106	36,6	3,06
Amylen	70	0,74	0,0106	—	—
Benzol	78	0,83	0,0105	26,7	3,44
Jodmethyl	142	1,49	0,0109	—	—
Bromäthyl	109	1,18	0,0096	—	—
Äther	74	0,71	0,0101	21,1	2,85
Aceton	58	0,59	0,0103	16,7	2,88
Methylalkohol	32	0,33	0,0103	—	—
Äthylalkohol	46	—	—	11,5	2,61
Äthylacetat	88	—	—	26,1	3,04
Äthylenbromid	186	—	—	63,2	3,40
Anilin	93	—	—	32,2	3,50
Phenol	94	—	—	30,4	3,27
Essigsäure	60	—	—	25,3	4,22
		Im Mittel = 0,0105.		Im Mittel = 3,15.	

Wir sehen also, daß Dampfdruckverminderung bezw. Siedepunktserhöhung für die einzelnen Substanzen annähernd gleich groß sind, wenn wir 1 Grammmolekül des gelösten Körpers auf 100 Grammmolekül bezw. 1 Grammmolekül des Lösungsmittels haben. Die kleineren Abweichungen erklären sich wohl dadurch, daß wir es beim Siedepunkte teilweise noch nicht mit den wahren oder echten Dampfmolekülen zu tun haben, sondern daß da noch Komplexe vorhanden sind und als solche auch in den Dampfzustand übergehen. Durch Division des kleinsten Wertes in die anderen läßt sich die Größe der Dampfmoleküle demgemäß feststellen. Hierüber werde ich in einer anderen Arbeit berichten.

Aus dieser Erscheinung der annähernd gleichen Größe für Dampfdruckverminderung bezw. Siedepunktserhöhung für gleichwertige molekulare Lösungen folgt:

a) daß je ein Grammmolekül des Lösungsmittels mit je einem Grammmolekül des gelösten Körpers

Digitized by Google

in Beziehung steht. Dies wurde schon von J. Traube[1]) behauptet, ergibt sich aber hieraus als sichere Tatsache.

b) daß also der Energieverlust, den eine Lösung durch Auflösen von einem Grammmolekül eines Körpers in einem Grammmolekül des Lösungsmittels erleidet, immer eine leicht zu berechnende Größe ist, nämlich in der Nähe des Siedepunktes im Mittel:

$$E_{\text{Verlust}} = 3{,}15\,(m\,c + m_1\,c_1)\ \text{cal.}$$
$$= 3{,}15\,c_l\,(m + m_1)\ \text{cal.}$$

Hierin bedeuten:

m Grammmolekül des Lösungsmittels,
m_1 „ „ gelösten Körpers,
c spezifische Wärme des Lösungsmittels,
c_1 „ „ „ gelösten Körpers.

Auch kann man für c und c_1, was wohl noch richtiger ist, die spezifische Wärme der Lösung, c_l, einsetzen (Gleichung 2).

Der für jedes Grammmolekül des Lösungsmittels beim Lösen eines Grammmoleküls einer Substanz in Betracht kommende Verlust an lebendiger Kraft beim Siedepunkt ist also gleich groß.

Somit besteht der osmotische Druck darin, daß der Energieverlust, der in der konzentrierten Lösung vorhanden ist, möglichst verteilt wird durch Zufuhr von neuem Lösungsmittel, also durch Verdünnung. Wir können diese Erscheinung etwa vergleichen mit dem Ausgleich der Spannung in einer elastischen Masse, auf welche an einer Stelle ein Druck ausgeübt wird.

Das sind also die wirklichen Beziehungen zwischen osmotischem Druck und Dampfdruckverminderung bezw. Siedepunktserhöhung. Wie wir sofort sehen werden, gilt das Gleiche auch für die Gefrierpunktserniedrigung.

Berechnen wir in ähnlicher Weise wie für die Siedepunktserhöhung die wahre molekulare Gefrierpunktserniedrigung, so ergeben sich folgende Werte:

---

[1]) J. Traube, Ber. 31, 154 (1898).

Digitized by Google

1.	2.	3.	4.	5.
Name	Mol.-Gew. m	Gefrierpunktserniedrigung 1 g-Molekül pro 100 g Lösungsmittel $= q$	Gefrierpunktserniedrigung 1 g-Molekül pro 1 g-Mol. Lösungsmittel $= \frac{100\,q}{m}$	Assoziationsfaktor für festen Zustand
Wasser	18	18,7	105	: 17,2 = 6,1
Essigsäure	60	38,7	64,68	: 17,2 = 3,76
Ameisensäure	44	28,4	64,8	: 17,2 = 3,8
Benzol	78	53	66,5	: 17,2 = 3,85
Nitrobenzol	123	70,0	56,9	: 17,2 = 3,31
Phenol	94	75,5	80,3	: 17,2 = 4,66
Naphtalin	128	69,2	54,1	: 17,2 = 3,14
Anilin	93	58,7	63,1	: 17,2 = 3,7
Dimethylanilin	121	58	48,0	: 17,2 = 2,7
p-Toluidin	107	50	46,7	: 17,2 = 2,71
Diphenylamin	169	93,3	55,3	: 17,2 = 3,21
Naphtylamin	143	90	62,9	: 17,2 = 3,66
Laurinsäure	200	44,6	22,3	: 17,2 = 1,29
Palmitinsäure	256	44,15	17,2	: 17,2 = 1,00
Äthylenbromid	186	117,19	63,4	: 17,2 = 3,70

Zunächst zeigt sich, daß die wahre molekulare Gefrierpunktserniedrigung (Spalte 4) eine wechselnde Größe ist, und zwar wechselnd mit der Molekulargröße der festen Verbindungen bezw. der flüssigen bei dem Übergang

Flüssig ⟶ Fest.

Diese Größe müßte jedoch in allen Fällen in derselben Weise wie die wahre Siedepunktserhöhung den gleichen Betrag erreichen, sobald der wahre Wert für das Molekulargewicht eingesetzt wird. Umgekehrt muß sich, sobald man einen Wert richtig erhalten hat, mit Hilfe desselben die wahre Molekulargröße der betreffenden Lösungsmittel in der Nähe des Gefrierpunktes berechnen lassen.

Der kleinste der vorhandenen Werte der wahren molekularen Gefrierpunktserniedrigung ist der für die Palmitinsäure = 17,2. Es spricht sehr vieles dafür, daß wir es bei der Palmitinsäure mit einer Substanz zu tun haben, die wenig oder gar nicht assoziiert ist. Wir wissen, daß in der Essigsäurereihe mit zunehmender Länge des Alkylrestes auch die

Digitized by Google

Größe der Assoziation sich vermindert. Dies würde also sehr dafür sprechen, daß die Palmitinsäure überhaupt nicht assoziiert ist. Gehen wir von dieser Voraussetzung aus, und nehmen an, 17,2 sei die wahre allgemeine Gefrierpunktsdepression, so müßten wir also mit 17,2 in die anderen Werte dividieren, um die Molekulargröße der betreffenden Flüssigkeiten bezw. der diesbezüglichen Größe für den festen Zustand in der Nähe des Gefrierpunktes zu erhalten. Dies sind die Werte in Spalte 5.

Wir haben also als Energieverlust in der Nähe des Gefrierpunktes

$$17{,}2\,(m\,c + m_1\,c_1) \text{ cal. bezw. } 17{,}2\,c_1\,(m + m_1) \text{ cal.}$$

und als Molekulargröße der festen, sich ausscheidenden Moleküle der Lösungsmittel die in Spalte 5 angegebenen Werte.

Für Wasser ergibt sich als Molekulargröße im festen Zustande der Wert 6,1; es sind also $(H_2O)_6$ zu einem Komplex vereinigt. Dies steht in bester Übereinstimmung mit dem von mir früher ermittelten Werte von $(H_2O)_{5,5}$ für den flüssigen Zustand in der Nähe des Siedepunktes sowie mit den übrigen auf andere Weise von anderen Forschern ermittelten Werten[1]), desgleichen mit der hexagonalen Kristallform des Eises.

Auch alle übrigen Werte stimmen mit den Erwartungen überein, so für Essigsäure, Ameisensäure usw.

Benzol hat hiernach im festen Zustande die Molekulargröße $(C_6H_6)_{3,85}$, so daß wir also $(C_6H_6)_4$ setzen können. Dies steht ebenfalls in gutem Einklange mit der rhombischen Kristallform des Benzols.

Die so erhaltenen Werte verdienen meines Erachtens, soweit dies bis jetzt zu beurteilen ist, volles Vertrauen, und sind wohl als die vorerst zuverlässigsten anzusehen.

Der Energieverlust in der Nähe des Gefrierpunkts ist also ebenfalls für alle Lösungsmittel gleich groß, nämlich

$$= 17{,}2\,(m\,c + m_1\,c_1),$$

---

[1]) Vgl. J. Vaubel, dies. Journ. [2] **69**, 138 (1904).

Digitized by Google

sobald wir nur die richtige Molekulargröße für die einzelnen Flüssigkeiten beim Gefrierpunkte einsetzen. Er ist ca. 5,5 mal so groß, als der Energieverlust beim Siedepunkte, wobei allerdings auch noch die Verschiedenheit der spezifischen Wärmen und der Molekulargröße in Rücksicht zu ziehen ist. Unter Berücksichtigung des letzteren ergibt sich das Verhältnis zu ca. 3,15 (s. später).

Für Wasser würden z. B. unter der Annahme gleicher spezifischer Wärme (c) für Lösungsmittel und gelösten Körper, also für die Lösung, folgende Gleichungen gelten.

17,2 $c_1(18{,}6 + m_1)$ cal. = Energieverlust beim Gefrierpunkt,
3,15 $c'_1(18 + m_1)$ cal. = Energieverlust beim Siedepunkt.

Bei dieser Sachlage könnte man zunächst meinen, der osmotische Druck müsse vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt entsprechend abnehmen, da auch der Energieverlust in gleicher Weise abnimmt.

Nach van 't Hoff gilt der Satz: Der osmotische Druck einer Lösung ist der Konzentration proportional. Er ist auch proportional der absoluten Temperatur, wenn das Volum der Lösung oder die Konzentration unverändert bleibt.

Für diese theoretische Ableitung von van 't Hoff sprechen auch die Versuche von W. Pfeffer[1]), bei denen z. B. die für Rohrzucker ermittelten Werte sich hinreichend genau durch die Formel

$$P = 0{,}649\,(1 + 0{,}00367\,t)\ \text{Atm.}$$

wiedergeben lassen. Folgende Tabelle bestätigt dies.

Osmotischer Druck einer 1prozent. Rohrzuckerlösung bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	Druck	
	beobachtet	berechnet
6,8	0,664	0,665
13,8	0,691	0,681
14,8	0,670	0,682
15,9	0,688	0,687
22,0	0,721	0,701
32,0	0,718	0,725
36,0	0,746	0,735

[1]) W. Pfeffer, Osmotische Vers., Leipzig 1875.

Digitized by Google

Wenngleich Pfeffer zunächst infolge wahrscheinlich fehlerhafter Versuche mit der Temperaturerhöhung eine Abnahme des osmotischen Druckes beobachtete, so sprechen doch obige und einige andere Versuche dafür, daß tatsächlich eine Zunahme des osmotischen Druckes mit Erhöhung der Temperatur eintritt.

Die Zahl 0,649 in der oben verwendeten Gleichung

$$P = 0{,}649\ (1 + 0{,}00367\ t)\ \text{Atm.}$$

läßt sich auf folgende Weise berechnen.

340 g Rohrzucker = Grammmol. Rohrzucker würden in Gasform bei 0° und 760 mm Druck einen Raum von 22,367 l einnehmen. In einer 1 prozent. Lösung, also in insgesamt 34000 g Lösung ist ihnen ein Raum von 340.101,4 qcm gewährt. Der hierin von dem Rohrzucker pro qcm ausgeübte Druck berechnet sich nach der Gleichung

$$22367 : 340.101{,}4 = x : 1;$$

$$x = \frac{22367}{34476} = 0{,}630$$

statt der oben verwendeten Zahl von 0,649 Atm. Für 100 qcm ergeben sich 63,0 bezw. 64,9 Atm., das sind Werte, die mit dem später mit Hilfe der Siedepunktserhöhung berechneten von 63,0 Atm. ziemlich Übereinstimmung zeigen.

Nach den von mir ermittelten Beziehungen ergeben sich nun bei einer 1 prozent. Rohrzuckerlösung folgende Verhältnisse. Die Gefrierpunktserniedrigung für die Lösung eines Grammmolekül eines Körpers in 100 ccm Wasser beträgt 18,7°, für eine 1 prozent. Rohrzuckerlösung also

$$\frac{18{,}7}{340} = 0{,}055°.$$

Es werden also insgesamt, wenn wir die spezifische Wärme einer solchen 1 prozent. Lösung = 1 setzen, für 100 g

$$0{,}055.100 = 5{,}5\ \text{cal.} = \frac{5{,}5.42570}{1033{,}8} = 227{,}6\ \text{Atm.}$$

Wie schon erwähnt wurde, läßt sich aus den Versuchen Pfeffers die Formel ableiten

$$P = 0{,}649\,(1 + 0{,}00367\ t).$$

Dies ist der Druck pro qcm.

Digitized by Google

100 g einer 1 prozent. Rohrzuckerlösung nehmen bei 15° einen Raum von 100,4 ccm ein. Das kleinste Volum, welches wir aus 100,4 ccm erhalten können, ist das einer Kugel, deren Inhalt 100,4 ccm beträgt. Die Oberfläche einer solchen Kugel berechnet sich nach den Gleichungen:

$$J = 4/3\,\pi r^3 = 4{,}188\,r^3 = 100{,}4;$$
$$r = 0{,}62035\sqrt[3]{100{,}4}.$$
$$O = 4\,\pi r^2 = 12{,}566\,r^2 = 12{,}566.0{,}62035^2\sqrt[3]{100{,}4};$$
$$O = 104{,}44 \text{ qcm}.$$

Hieraus würde sich der Gesamtdruck, der von dieser Kugeloberfläche ausgehen würde, zu

$$104{,}44 \times 0{,}649 = 68{,}78 \text{ Atm.}$$

ergeben.

Für 1° Temperaturerhöhung berechnet sich als Zunahme ein Druck von

$$0{,}649 \times 0{,}00367 \times 104{,}44 = 0{,}2487$$

und für 100° ein solcher von

$$24{,}87 \text{ Atm.}$$

Nehmen wir an, die Verhältnisse hinsichtlich der allein durch Temperaturerhöhung bedingten Volumzunahme seien bei einer 1 prozent. Rohrzuckerlösung die gleichen wie bei reinem Wasser, so berechnet sich aus folgenden Ansätzen:

Volum von Wasser nimmt von 15°—100° zu
von 1,000841—1,0432,
von 100,4—104,7.

Oberfläche von 100,4 ccm bei Kugelform = 104,44 qcm,
„ „ 104,4 „ „ „ = 108,91 „

eine Oberflächenzunahme von 108,91—104,44 = 4,47 qcm und demgemäß eine Arbeitsleistung, die 4,47 Atm. entspricht.

Dies gilt für eine Temperaturerhöhung von 15°—100°, also für 85°, während sich für 100°

$$\frac{4{,}47 \,.\, 100}{85} = 5{,}25 \text{ Atm.}$$

berechnen.

Nehmen wir an Stelle der Kugelform eine Würfelform an, so ändern sich diese Wertverhältnisse nicht sehr erheblich.

Aus Pfeffers Daten berechnete ich eine Zunahme des scheinbaren osmotischen Druckes von 24,87 Atm. bei An-

Digitized by Google

nahme einer Kugel als Gefäß für die 100,4 ccm 1 prozent. Rohrzuckerlösung. Letzterer Wert ist 4,74 und größer als ersterer:

$$4{,}74 \times 5{,}25 = 24{,}87.$$

Das Verhältnis des Ausdehnungskoëffizienten des flüssigen Wassers zu dem des gasförmigen ist dagegen

$$\frac{0{,}04243}{85} = 0{,}0005 \text{ bezw. } 0{,}0006 \text{ und } 0{,}00367;$$

$$7{,}34 \times 0{,}0005 = 0{,}00367;\ 6{,}1 \times 0{,}0006 = 0{,}00366.$$

Wenngleich die Übereinstimmung der Faktoren 4,74 und 7,34 nicht vorhanden ist, so lassen sich aus diesen Ergebnissen doch folgende Schlüsse ziehen:

Die Zunahme des osmotischen Druckes mit Erhöhung der Temperatur entspricht der Ausdehnung eines Dampfmoleküls. Der diesbezügliche Ausdehnungskoëffizient ist 6—7 mal größer als der Ausdehnungskoëffizient des flüssigen Wassers. Auch hieraus lassen sich Folgerungen ableiten inbetreff der Molekulargröße der Körper im flüssigen Zustande gegenüber der im gasförmigen Zustande, was ebenfalls in einer später folgenden Arbeit ausführlicher behandelt werden wird.

Berechnen wir nun die Arbeitsleistung, welche der Siedepunktserhöhung einer 1 prozent. Rohrzuckerlösung entspricht, unter den gleichen Annahmen wie vorher, so finden wir

$$\frac{5{,}2 \,.\, 100}{840} = 1{,}53 \text{ cal.}$$

als Siedepunkts-Energieverlust für 100 g einer 1 prozent. Zuckerlösung und hieraus

$$\frac{1{,}53 \,.\, 42570}{1033{,}3} = 63{,}0 \text{ Atm.}$$

In Wirklichkeit sinkt also der Einfluß des gelösten Körpers bei einer 1 prozent. Zuckerlösung

von 227,6 Atm. beim Gefrierpunkt
auf 63,0 Atm. beim Siedepunkt.

Wie erklärt sich trotzdem die scheinbare Zunahme des osmotischen Druckes mit Erhöhung der Temperatur?

Digitized by Google

Die Beantwortung dieser Frage führt uns zur Erklärung des Vorganges, der beim Lösen eines Körpers im Wasser stattfindet.

Das Wassermolekül besteht im flüssigen Zustande, wie mir jetzt sicher genug nachgewiesen scheint, aus $(H_2O)_6$. Dies ergibt sich aus dieser Arbeit, sowie aus meinen früheren, die in meinem Lehrbuche der theoretischen Chemie vollzählig aufgeführt sind. Ich habe bereits früher, — und wie ich glaube mit einigem Erfolge — die Ansicht vertreten, daß die elektrolytische Dissoziation in wäßrigen Lösungen mit einem Wasserkomplex $(H_2O)_6$ derart zustande kommt, daß ein H_2O des $(H_2O)_6$ durch das Anion bezw. Kation ersetzt wird, und wir demgemäß die Konstellation

$$(H_2O)_5, \text{ Anion} + H_2O + \text{Kation}$$

erhalten. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit könnte ich mich versucht fühlen, diese Annahmen in etwas zu modifizieren, doch behalte ich mir dies für später vor.

Kehren wir nun zu dem Beispiele des Rohrzuckers, also eines Nichtelektrolyten, zurück, so läßt sich die Annahme machen, daß bei der Auflösung eines Grammmoleküls Rohrzucker in Wasser folgende Beziehungen eintreten:

$$(H_2O)_6 + C_{12}H_{22}O_{11} = (H_2O)_5, C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O.$$

Es wird also ein Komplex $(H_2O)_6$ zerlegt in $(H_2O)_5 + H_2O$ und ein Molekül H_2O aus dem flüssigen in den Gaszustand übergeführt.

Dieses in der Lösung befindliche Dampfmolekül H_2O ist es, welches bei Erhöhung der Temperatur, den Gasgesetzen folgend, einen größeren Raum beansprucht, und somit den Anschein erweckt, als nehme der osmotische Druck mit Erhöhung der Temperatur zu. Dies ist in Wirklichkeit gar nicht der Fall. Vielmehr sinkt der Einfluß des gelösten Körpers auf das Lösungsmittel vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt im Verhältnis

von 227,6 auf 63,0 Atm.

Und auch das, was wir osmotischen Druck nennen, ist überhaupt nichts anderes als das Ausdehnungsbedürfnis des dem Grammmolekül des gelösten Körpers entsprechenden dampfförmigen Molekül Wassers. Dessen Übergang in die

Digitized by Google

Atmosphäre ist verhindert durch die Beziehungen zu dem gelösten Körper und den von ihm verlassenen Komplex $(H_2O)_6$. Aus der Lösung entweichen kann es deshalb nur unter erschwerten Umständen, aber es sucht wenigstens nach Möglichkeit seiner gasförmigen Natur gerecht zu werden und sich, wenn immer die Möglichkeit vorhanden ist, auszudehnen.

Diese Untersuchungen haben also in kurzer Zusammenfassung der Resultate auch zu folgenden Annahmen über das Wesen des osmotischen Druckes in verdünnten Lösungen geführt.

1. Beim Lösen eines Körpers in Wasser tritt der gelöste Körper in Wechselwirkung mit dem Komplex $(H_2O)_6$ derart, daß ein Molekül H_2O ersetzt wird durch das Molekül des gelösten Körpers *M*. Wir haben also im allgemeinen folgenden Vorgang:

$$(H_2O)_6 + M = (H_2O)_5 . M + H_2O.$$

2. Das so aus dem Komplex $(H_2O)_6$ gelöste Molekül H_2O übt die Funktionen eines Dampfmoleküls aus. Es sucht sich also auszudehnen, wenn ihm die Möglichkeit einer größeren Raumerfüllung geboten wird, und bewirkt die Erscheinungen des osmotischen Druckes mit seinen Beziehungen zu Druck und Temperatur.

3. Das Arbeitsquantum, welches durch das Auflösen eines Körpers in Wasser beim Gefrierpunkt entzogen wird, steht zu dem beim Siedepunkte etwa im Verhältnis von

$$227{,}6 : 63.$$

Mit Erhöhung der Temperatur nimmt also der Einfluß des gelösten Körpers auf das Lösungsmittel in Wirklichkeit bedeutend ab, dagegen der scheinbare, durch den sog. osmotischen Druck sich kundgebende, aus den vorerwähnten Gründen zu.

4. Der osmotische Druck einer Lösung entspricht fast genau dem Druck, welcher sich aus der Siedepunktserhöhung berechnet. Indem man beide in Atmosphären ausdrückt, erhält man nahezu identische Werte (63,0 bezw. 64,9 und 63,0).

Digitized by Google

5. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Auflösen eines Körpers in Wasser läßt sich durch die Bewegungen des entsprechenden Dampfmoleküls H_2O und diejenigen des gelösten Körpers erklären, die Erhöhung des Siedepunktes aber nur durch die die Dampfbildung verzögernde Wirkung der Bewegungen des H_2O-Moleküls, das durch den gelösten Körper aus dem Komplex $(H_2O)_6$ verdrängt wurde. Die Wirkung des gelösten Körpers ist alsdann = 0 zu setzen.

Beim Gefrierpunkt haben wir bei einer 1prozent. Rohrzuckerlösung zunächst die Wirkung des gelösten Körpers, 164,6 Atm. entsprechend, ferner die Wirkung des Dampfmoleküls, 63 Atm. entsprechend, zusammen = 227,6 Atm.. Beim Siedepunkt haben wir nur die direkte Wirkung des Dampfmoleküls = 63 Atm.

Dies gilt für wäßrige Lösungen, insbesondere für eine 1 prozent. Rohrzuckerlösung.

Bei anderen Lösungsmitteln haben wir andere Verhältniszahlen, und diese geben uns jeweilig ein klares Bild von den Beziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper.

Darmstadt, im Mai 1904.

Digitized by Google

Zur Geschichte der bicyklischen Thujene;

von

J. Kondakow.

In einer soeben erschienenen Mitteilung behauptet Tschugaeff[1]), daß von ihm zuerst auf die Entstehung zweier strukturisomerer bicyklischer Thujene aus den Thujylxanthogenaten hingewiesen worden ist, von mir aber dies nur bestätigt wurde. Ich meine aber, daß es gerade umgekehrt war; bis vor meinen Untersuchungen sprach Tschugaeff nicht nur nicht von strukturisomeren Thujenen, sondern er verneinte dieselben kategorisch, wie folgende Stellen beweisen. In seiner ersten Mitteilung[2]) wies Tschugaeff bekanntlich darauf hin, daß beim Zerlegen des Thujylxanthogenats ein Thujen mit der Siedetemperatur 151°—152,5°, $d\frac{20°}{4°}$ 0,8275, $n_{D^{20°}} = 1{,}45042$, *MR.* 44,21, $(\alpha)_{D^{20°}} = -4{,}23°$ entsteht, außerdem ein Rückstand bleibt, welcher aus einer „schwerer zersetzbaren Xanthogenatverbindung" besteht.

Dann wurde weiter vom Verfasser[3]) dasselbe (neue) Thujen nach dem Verfahren von Hofmann, welches früher Wallach zur Gewinnung des Menthens anwandte, aus dem Trimethylthujylammoniumhydroxyd „in sehr mangelhafter Ausbeute" erhalten. Es hatte die Siedetemperatur 151°—153°, $d\frac{20°}{4°} =$ 0,8263, $n_D = 1{,}45022$; *MR.* 44,25, $(\alpha)_D = -8{,}23°$, sich einzig unterscheidend vom ersten Thujen durch „die numerische Größe des optischen Drehungsvermögens." Diese Verschiedenheit hat nach Tschugaeff „keine besondere Wichtigkeit", da erstens das Drehungsvermögen der Thujenpräparate, bereitet nach der Xanthogenatmethode, „keine konstante Größe" vorstellt, zwei-

[1]) Ber. 37, 1481, März 1904.

[2]) Ber. 33, 3120, Okt. 1900; Journ. russ. phys. Ges. 32, 358; (2) 79, 1900.

[3]) Ber. 34, 2276, Juli 1901; Journ. russ. phys. Ges. 33, 371; (2) 115, 1901.

Digitized by Google

tens die Temperatur beim Zerlegen des Thujylxanthogenats über 190° steigt; wenn man die Destillation „etwa von 190° bis 215° fortsetzt, so entsteht der bei 151°—153° siedende Kohlenwasserstoff," der „überhaupt alle anderen Eigenschaften des gewöhnlichen Thujens" besitzt, nur dreht er nach rechts $\alpha_D = +21{,}83°$ (100 mm). „Es scheinen somit bei der trocknen Destillation des Thujylxanthogensäuremethylesters zwei isomere Thujene, ein linksdrehendes oder α-Thujen, und ein rechtsdrehendes oder β-Thujen zu entstehen."

Hier spricht Tschugaeff die Voraussetzung aus, daß aus den einheitlichen Xanthogenaten, ebenso wie aus dem Menthyl-, so auch aus Bornyl-, „einheitliche Produkte" erhalten werden, aber aus den stereoisomeren Xanthogenaten des Dihydrocarveols und Thujylalkoholen „Gemische von isomeren Kohlenwasserstoffen" entstehen.

Wenn hier Tschugaeff ganz bestimmt von α- und β-isomeren Thujenen spricht, so unterscheidet er sie nur auf Grund ihrer Drehungsvermögen von einander, und erwähnt nicht mit einem Worte ihre Strukturunterschiede; diesem würden erstens die absolut einheitlichen Eigenschaft aller drei Präparate des Thujens mit Ausnahme des Drehungsvermögens entgegenstehen, zweitens würde es der steten Versicherung der Vorzüge der Xanthogenatmethode vor den übrigen anderen schon bekannten widersprechen, weil sie nach Tschugaeff der Struktur nach einheitliche Kohlenwasserstoffe geben soll.

Ich erhielt[1]), als ich es aus dem Xanthogenat für meine Arbeiten darstellte, ein Thujen mit größerem Drehungsvermögen nach rechts, als Tschugaeff, d. h. β-Thujen, identisch in allen seinen Eigenschaften mit dem letzteren, und zeigte, daß es ebenso wie das Sabinen, so auch das Thujen aus dem Thujylchlorid mit Chlorwasserstoff zwei Chloride gibt — ein festes und ein flüssiges.

Drei Monate darauf bestätigt Tschugaeff[2]) dieselbe

---

[1]) Chemiker-Zeitung 26, 720 (August 1902).

[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 34, 854 (Nov. 1902).

Digitized by Google

Eigenschaft des Thujens sich umzuwandeln, indem er zwei Dibromhydrate — ein flüssiges und ein festes erhält, in einer Anmerkung fügt er hinzu[1]), „daß Kondakow zwei Dichloride erhalten hat, leider konnte ich mich mit der Arbeit von Kondakow nur durch das Referat im Chem. Centralbl. bekannt machen.“ Selbstverständlich ist die neue Anmerkung[2]) in solcher Weise unrichtig. Ungeachtet dessen, daß aus meinen Versuchen die strukture Uneinheitlichkeit der aus dem Xanthogenat entstehenden Thujene folgte, blieben Tschugaeff und andere Forscher (Wagner, Markownikoff) bei der Auffassung, daß in der Xanthogenatmethode ein ideales Verfahren gefunden sei, welches struktureinheitliche Kohlenwasserstoffe gebe.

Ich trat zuerst[3]) gegen diese Anschauung auf und zeigte z. B., daß das Bornylen aus dem Xanthogenat nicht einheitlich ist und Camphen enthält. Gegen meinen Hinweis protestierte Tschugaeff energisch und behauptete, daß von „der Existenz einer Isomerisation bei dem Zerlegen der Xanthogenester zu sprechen, für das erstere verfrüht ist“, er behauptete mit anderen Worten, daß die Kohlenwasserstoffe, erhalten nach diesem Verfahren, struktureinheitlich sind.

Nach dieser kategorischen Behauptung Tschugaeffs blieb mir nichts anderes übrig, als meine Beobachtungen, wie ich es versprochen hatte, durch neue Tatsachen bei den weiteren Untersuchungen des Bornylens selbst oder anderer Kohlenwasserstoffe, erhalten nach der Xanthogenatmethode, zu vervollständigen. Bald darauf erschien bekanntlich die Mitteilung von Wagner[4]) über das Bornylen, in welcher Tat-

---

[1]) Damals war nicht angeführt, welches Thujen, nur ein Jahr später wurde das linke Thujen angegeben.

[2]) Ber. 37, 1483 (1904), Anmerk. 2.

[3]) Dies. Journ. [2] 67, 280 (Januar 1903).

[4]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 35, 489 (April 1903). Dabei kann ich nicht umhin, daran zu erinnern, daß das Camphen gleichfalls nicht einheitlich ist, da von mir schon längst bei der Synthese nach meinem Verfahren die Bildung von Isoborneolderivaten konstatiert wurde. (Dies. Journ. [2] 65, 224 u. 237).

Bei meinem Vortrage darüber auf der letzten Versammlung von Naturforschern und Ärzten in Petersburg (Journ. russ. phys.-chem. Ges.

Digitized by Google

sachen angeführt sind, die meine Hinweise auf die Uneinheitlichkeit dieses Kohlenwasserstoffs bestätigen.

Gleichzeitig mit der oben erwähnten Behauptung von Tschugaeff, wie aus den Angaben ersichtlich ist, erschien meine Mitteilung[1]), in welcher unbestreitbare Beweise über die chemische Uneinheitlichkeit des anderen Kohlenwasserstoffs, des rechten oder β-Thujens, welchen Tschugaeff für einen einheitlichen optisch isomeren hielt, gegeben wurden.

Durch sorgfältige fraktionierte Destillation dieses β-Thujens gelang es, dasselbe in Fraktionen zu zerlegen, von denen die eine ihren Eigenschaften nach fast identisch ist mit dem β-Thujen von Tschugaeff, die anderen unterscheiden sich bedeutend von diesem durch das Drehungsvermögen; weiter wurde ein niedriger siedendes Thujen mit bedeutendem spezifischem Rechtsdrehungsvermögen abgeschieden und festgestellt, daß das andere Thujen, welches im β-Thujen von Tschugaeff enthalten ist, um annähernd 8° höher siedet und nach links dreht. Selbstverständlich folgt daraus, daß auch das linke α-Thujen (Tschugaeff) ein Gemenge darstellt.

Nach alledem verblieb kein Zweifel darüber, daß einerseits die Kohlenwasserstoffe aus den Xanthogenaten einschließlich des Menthens und Bornylens chemisch nicht einheitlich sind, „anderseits ist dabei augenscheinlich sowohl hier als bei anderen Methoden die Möglichkeit tiefer chemischer Umwand-

---

34, 50 (1902) bezweifelte Godlewski die Richtigkeit meiner Hinweise, indem er darauf hinwies, daß bei der Oxydation des Camphens, welche in dem Laboratorium von Wagner in großem Maßstabe ausgeführt wurde, niemals in demselben Beimengungen gefunden wurden. Jetzt haben sich meine Behauptungen zu meinem Vergnügen vollständig bestätigt, da in demselben Wagnerschen Laboratorium aus 2700 g Camphen 10 g eines flüchtigen Kohlenwasserstoffs, Cyklen genannt, abgeschieden wurden, dieses wurde von mir, wie aus meiner Abhandlung ersichtlich, für Bornylen gehalten. Ich glaube, daß man in einigen Sorten Camphen auch Bornylen und Dihydrocamphen suchen muß. Die Verschiedenheit der molekularen Verbrennungswärme verschiedener Camphenpräparate wird wahrscheinlich von diesen Beimengungen abhängen.

[1]) Dies. Journ. [2] 67, 578 (April 1903).

Digitized by Google

lungen, wie z. B. Isomerisationen, nicht ausgeschlossen; besonders instruktiv ist es beim Thujen, dessen Uneinheitlichkeit jetzt ausser allem Zweifel ist."[1]) Auf solche Weise ist nach dem oben Angeführten klar, daß Tschugaeff die ganze Zeit die Möglichkeit einer Bildung strukturuneinheitlicher Terpene aus den Xanthogenaten negierte, entgegen aller Analogie und direkter Tatsachen, ich bestand im Gegenteil darauf.

So war die Sachlage bis zum Erscheinen der Schrift von Tschugaeff[2]), in welcher wir sehen, daß er unter dem Druck der von uns angeführten Tatsachen gezwungen war, endlich mit denselben übereinzustimmen.

So hält er jetzt das α- und das β-Thujen, sowohl das rechte als linke, von diesem Augenblicke an für strukturverschieden, dabei spricht er mit vielen Umschreibungen folgende Voraussetzung über ihren Bau aus: entweder besitzt das α-Thujen eine Doppelbindung beim Methyl und das β-Thujen bei den sekundär-sekundären Kohlenwasserstoffatomen oder umgekehrt. Dabei macht er die eine durchaus nicht mit seinen erhaltenen Tatsachen übereinstimmende Folgerung, daß das weniger beständige Xanthogenat das β-Thujen gibt.

Nach allen diesen Darlegungen, glaube ich, wird für niemanden ein Zweifel darüber bestehen, daß von mir zuerst immer diese ausgesprochenen Anschauungen über die strukturelle Uneinheitlichkeit der Thujene und der Kohlenwasserstoffe aus den Xanthogenaten, welche auch jetzt von Tschugaeff vollständig angenommen wird, betont wurden.

Folglich ist die letzte Anmerk. 2 von Tschugaeff[3]): „Die Angabe von Kondakow und Skworzow[4]), daß die in

---

[1]) Das. [2] 67, 576 (April 1903).

[2]) „Untersuchungen in der Terpen- und Kampherreihe." Moskau 1903. Ich erhielt sie im Oktober, gedruckt war dieselbe wahrscheinlich im Sommer.

[3]) Ber. 37, 1482 (1904).

[4]) Dies. Journ. [2] 69, 178 (1904).

Digitized by Google

Frage stehende Tatsache zuerst von Kondakow beobachtet und von mir bestätigt worden ist, erscheint jedenfalls unzutreffend," ebenso auch seine weitere Ausführung in demselben Sinne durchaus ganz unrichtig, wovon sich jeder überzeugen kann, der sich das Gesagte klar zu machen versteht. Ich glaube, daß es jetzt ganz klar ist, daß die von Tschugaeff untersuchten Fälle nur spezielle Fälle allgemein bekannter Erscheinungen sind.

7. Mai 1904.

Digitized by Google

Kleine Bemerkungen;

von

J. Kondakow.

In den Sitzungsberichten (Nr. 6) der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft erschienen einige Mitteilungen über Terpenverbindungen aus dem Moskauer Laboratorium von Prof. Zelinsky, welche einer Berichtigung bedürfen. So war das von Hrn. Nikitin nach dem Verfahren von v. Baeyer dargestellte Caron, nach den angeführten physikalischen Eigenschaften, besonders nach dem spezifischen Drehungsvermögen zu urteilen, nicht rein, und enthielt Carvenon, was vom Verfasser übersehen worden ist, obgleich dies von uns schon längst aufgeklärt war.[1]) Hieraus ist es auch verständlich, warum das Caron des Hrn. Nikitin durch Permanganat oxydiert wurde.

Anderseits hat Nikitin unseren Hinweis nicht berücksichtigt, daß auch das reine Caron, dargestellt nach unserem Verfahren, „durch Kaliumpermanganat ziemlich leicht oxydiert wird, obgleich v. Baeyer[2]) behauptet, daß das Caron dem erwähnten Oxydationsmittel gegenüber sich sehr beständig verhielt.“ Dieses betrachtet jetzt Nikitin als etwas besonders Neues.

Beim Reduzieren des Carons in ätherischer Lösung durch Natrium erhielt der Verf. Carvomenthol, was nach dem längst bekannten Übergang der Caronderivate zu Derivaten des Carvomenthols und besonders nach den von uns unlängst mitgeteilten Tatsachen[3]) nichts unerwartetes vorstellt.

Gleichfalls ist darin nichts neues zu ersehen, daß das Dihydrocarveol von Nikitin seinen Eigenschaften nach sich nicht einheitlich mit den anderen Präparaten erwies, da dieser

---

[1]) Dies. Journ. [2] 56, 257 (1898); 68, 111 (1903).

[2]) Ber. 27, 1920.

[3]) Dies. Journ. [2] 68, 113 (1903).

Digitized by Google

Alkohol seinem spezifischen Drehungsvermögen nach von verschiedenen Forschern sehr verschieden gefunden wurde.

Einer gründlichen Korrektur bedarf die Mitteilung von Nikitin bezüglich des Fenchylalkohols, besonders seine Auffassung über die Existenz zweier „isomerer" Fenchylalkohole, eines festen und eines flüssigen.

Bekanntlich hat Wallach zuerst bei der Reduktion der Fenchene konstatiert, daß neben dem festen Alkohol noch ein flüssiger, schwer kristallisierbarer Anteil entsteht; er nahm an, daß dieser von Spuren nachgebliebenen Äthylalkohols abhänge. Darauf wurde die Entstehung des flüssigen Teils neben dem festen Alkohol aus dem Fenchon von Bertram und Hell, weiter noch von mir und Lutschinin konstatiert. Die Eigenschaften dieses flüssigen Anteils wurden von uns untersucht und führten nur zur Annahme, daß dieser flüssige Teil einen anderen Alkohol vorstellt, welcher sich in der Folge durch partielle Racemisation des D-l-Fenchylalkohols bei seiner Darstellung bildet. Eine sorgfältige Nachprüfung zeigte jedoch, daß die Meinung von Wallach und unsere Annahme unrichtig sind, da der flüssige Teil ein einfaches Gemisch des Fenchons mit dem Fenchylalkohol vorstellt, was durch wiederholte Reduktion dieser Flüssigkeit zu D-l-Fenchylalkohol bestätigt wurde. Dadurch wird auch aufgeklärt, daß die Schmelztemperatur des Fenchylalkohols durch Spuren zurückgebliebenen Fenchons verringert wird.

Wenn Hr. Nikitin seinen „isomeren" flüssigen Fenchylalkohol, welcher, wie aus dem bedeutenden spezifischen Drehungsvermögen $(\alpha)_D = + 12{,}84^0$ ersichtlich, große Mengen Fenchon enthält, einer weiteren Reduktion unterzieht, so wird er zweifellos reinen D-l-Fenchylalkohol erhalten und sich überzeugen, daß die Existenzannahme eines flüssigen isomeren Fenchylalkohols ein einfacher Fehler ist. Diese Tatsachen weisen darauf hin, daß auch hier dieselbe Erscheinung beobachtet wird, welche mehrfach bei der Reduktion des Menthons zum Menthol, des Camphors zu Borneol usw. konstatiert wurde.[1])

[1]) Es ist nicht überflüssig zu bemerken, daß die Reduktion durch Natrium in ätherisch-wäßriger Lösung nicht die vollständige Reduktion herbeiführt.

Digitized by Google

Selbstverständlich entbehren die weiteren Schlüsse von Nikitin, welche er aus seiner fehlerhaften Annahme macht, jeder Grundlage.

Es ist am Platz, daran zu erinnern, daß der Isofenchylalkohol im Gegensatz zu der bestehenden Meinung nicht einheitlich ist, und außer dem festen Alkohol noch eine schwer kristallisierbare Beimengung enthält, wovon wir mehrfach Gelegenheit hatten, uns zu überzeugen. Die Tatsachen, welche sich darauf beziehen, werden besonders veröffentlicht werden.

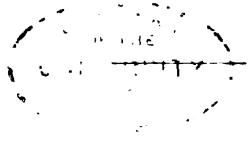
Weiter weist Nikitin darauf hin, daß das Thujylchlorid, dargestellt mittels Phosphorpentachlorid, durch Erwärmen mit PCl_5 auf 250° im Verlauf von 9 Stunden, einen Kohlenwasserstoff mit 3 Doppelbindungen gibt, was er für „unerwartet" hält. Der von Nikitin beschriebene Kohlenwasserstoff stellt nach den angeführten Eigenschaften nichts anderes vor, als Paracymol, welches keine Beziehungen zum Metacymol aus Fenchon hat. Die Entstehung des Paracymols erklärt sich hier sehr einfach und steht in vollem Einklange mit den anderen Eigenschaften der Thujylderivate.[1])

Die Mitteilung von Hrn. Zelinsky, welche in demselben Bericht abgedruckt ist, bedarf gleichfalls einer Berichtigung, welche wir an einer anderen Stelle veröffentlichen werden.

Juni 1904.

---

[1]) Bei der Einwirkung der Essigsäure auf das Sabinen in Gegenwart von Zinkchlorid wird ein Kohlenwasserstoff mit einer Äthylenbindung erhalten. Siedep. 174°—176°, $d_{170/4°} = 0{,}847$, $n_D = 1{,}47780$, $MR = 45{,}45$, $C_{10}H_{16}$ ber. 45,24, optisch inaktiv.



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
[redacted]		
4	5	6

[redacted]

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

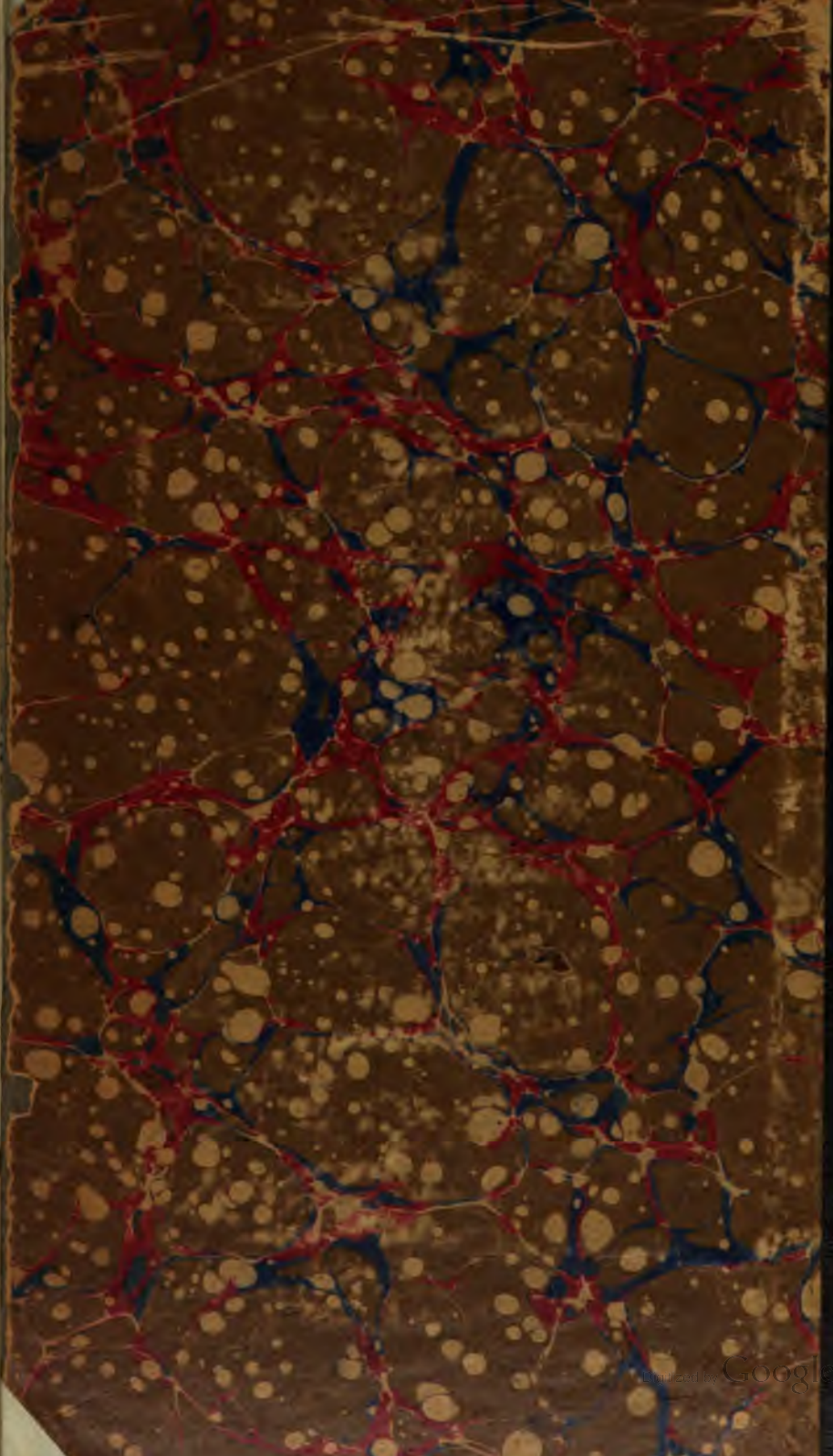
Digitized by Google

CHEMISTRY
LIBRARY
QD1
J55
v.177

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036732173

125854

Digitized by Google


Digitized by Google